

Wachstum von Zink-Phthalocyanin-Filmen auf Si und Eignung als Material für eine Hybridsolarzelle

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich 07
Institut für Angewandte Physik
der Justus Liebig-Universität Giessen

von Dipl. Chem. Christian Kelting
geb. 2.9.1973 in Itzehoe

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. D. Schlettwein

Prof. Dr. B. K. Meyer

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Filmwachstum von Zink-Phthalocyaninen unterschiedlicher Fluorierung untersucht. Dazu wurden dünne Filme der Phthalocyanine auf Glas, Polyimid und Silizium durch Dampfphasenabscheidung abgeschieden. Das Wachstum wurde während der Abscheidung durch optische Spektroskopie und elektrische Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Außerdem wurden Untersuchungen der Morphologie mittels Rasterkraftmikroskopie durchgeführt. Weitere Einblicke in die Filmstruktur ermöglichte die Ellipsometrie. Dabei konnte das Wachstums der Filme auf Glas in drei Phasen unterteilt werden. Die erste Phase besteht aus einem Lagenwachstum, das durch hohe spezifische Leitfähigkeit, geringe aber wachsende Bandenaufspaltung der Q-Bande im Pc-Spektrum und niedrige Rauigkeit gekennzeichnet ist. Die zweite Phase ist ein Inselwachstum, in der die Bandenaufspaltung konstant bleibt und ein geringerer Leitfähigkeitanstieg gemessen werden konnte. In der dritten Phase wachsen die Inseln verstärkt zusammen. Die Leitfähigkeit steigt weiter an und die Bandenaufspaltung erreicht ein Maximum. Das Wachstum auf Silizium ist dem Wachstum auf Glas ähnlich. Der Hauptunterschied liegt darin, dass durch die sehr geringe Rauigkeit des Si die Phase 2 schon bei geringeren Schichtdicken einsetzt. Das Wachstum auf PI ist durch eine sehr geringe Bandenaufspaltung für geringe Filmdicken gekennzeichnet. Das liegt vor allem am Eindringen von Pc Molekülen in die Polymermatrix. Das spektrale Verhalten für dicke Filme entspricht wiederum dem Verhalten auf Glas. Weiterhin wurde die Eignung dieser Phthalocyanine für den Einsatz in Hybridsolarzellen aus Silizium und Phthalocyaninen untersucht. Dazu wurden Experimente zur Temperaturstabilität und Untersuchungen zum Kontaktverhalten zwischen Si und Pc mittels Fotoelektronenspektroskopie durchgeführt. Diese Messungen zeigten eine prinzipielle Eignung. Fotoleitfähigkeitsexperimente von Pc Filmen auf Si und von Kompositmaterialien aus Si und Pc wurden gemacht, um einen Ladungsträgerübertrag vom Pc auf das Si nachzuweisen. Es gibt gute Anhaltspunkte für diesen Mechanismus, allerdings ist dieser Beitrag sehr gering.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung / Motivation	8
2. Grundlagen	10
2.1. Auswahl und Eigenschaften der Materialien.....	10
2.1.1. Organische Halbleiter.....	10
2.1.2. Phthalocyanine	11
2.1.3. Silizium	17
2.2. Funktionsprinzip und Konzepte Si-basierter Solarzellen.....	20
2.3. Optische Spektroskopie.....	25
2.3.1. Transmissionsspektroskopie.....	25
2.3.2. Reflexionsspektroskopie	28
2.3.3 Ellipsometrie	33
2.4. Leitfähigkeits- und Fotoleitfähigkeitsmessungen	36
2.5. Fotoelektronenspektroskopie	37
2.6. Rasterkraftmikroskopie (Atomic-Force-Microscopy, AFM)	40
3. Durchführung der Experimente.....	42
3.1. Materialien und Substrate.....	42
3.1.1. Organische Halbleiter.....	42
3.1.2 Substrate	43
3.2. Vakuumkammern zur Präparation dünner Halbleiterfilme	46
3.2.1. Kammer 1:Kammer zur Beschichtung großer Proben und für die Reflexionsspektroskopie bei 45° Einfallswinkel.....	46
3.2.2. Kammer 2: Kammer für die in-situ Transmissionsspektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen	49
3.2.3. Kammer 3: Kammer für große Proben und Reflexionsmessungen bei kleinem Winkel	50
3.2.4. Kalibrierung der Schwingquarze.....	52
3.3. Optische Spektroskopie.....	56
3.3.1. Transmissionsspektroskopie.....	57
3.3.2. Reflexionsspektroskopie	58
3.3.3. Ellipsometrie	60
3.4. Leitfähigkeits- und Fotoleitfähigkeitsmessungen	61
3.4.1. Leitfähigkeitsmessungen der Organischen Halbleiter.....	61
3.4.2. Messungen von PcZn auf wasserstoffterminiertem Si-Wafern.....	61
3.4.3. Fotoleitfähigkeitsmessungen auf dünnen Siliziumsubstraten	62
3.4.4. Fotoleitfähigkeitsmessungen der Komposite	66
3.5. Fotoelektronenspektroskopie	66
3.6. Rasterkraftmikroskopie AFM (Atomic-Force-Microscopy)	66
4. Charakterisierung der Organischen Halbleiter	68
4.1. Transmissionsspektroskopie von Phthalocyaninen auf transparenten Substraten	68
4.1.1. Spektroskopische Untersuchungen der Phthalocyanine auf Glas	68
4.1.2. Spektroskopische Untersuchungen der Phthalocyanine auf Polyimid.....	80
4.2. Reflexionsspektroskopische Untersuchungen auf Si	90
4.2.1. Temperaturbeständigkeit von PcZn auf Si / Reflexionsmessungen bei großem Winkel	90
4.2.2. Spektroskopie auf Wafern (Reflexionsspektroskopie)	93
4.3. Ellipsometrie	99
4.4. Leitfähigkeit der PcZn Filme	108
5. Charakterisierung von Mischsystemen aus Pc/Si.....	115
5.1. Energieniveaus im Kontakt Pc/Si.....	115

5.2. Morphologie von Pc auf amorphem Si	116
5.3. Fotoleitfähigkeit am Kontakt Pc mit Si	129
5.3.1 Fotoleitfähigkeit von wasserstoffterminierten Si-Wafern mit Pc	130
5.3.2. Fotoleitfähigkeit von Si-Dünnschichten mit Pc	131
5.4. Fotoleitfähigkeit der Komposite aus Si und Pc	142
6. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	148
7. Schlussfolgerungen	151
7.1. Wachstum von Zink-Phthalocyaninen auf unterschiedlichen Substraten	151
7.2. Zink-Phthalocyanine in Hybridmaterialien mit Silizium	156
8. Danksagung	159
9. Literatur	160

1. Einleitung / Motivation

Organische Halbleitermaterialien sind in vielen Bereichen eine viel versprechende Ergänzung zu den anorganischen Halbleitern. So werden sie unter anderem in organischen Leuchtdioden¹, in Solarzellen² und in Organischen Feldeffekttransistoren^{3,4} verwendet. Ihre Vorteile liegen dabei neben dem relativ niedrigen Preis, in der Verfügbarkeit und ihrer leichten Prozessierbarkeit. Sie lassen sich sowohl durch Aufdampfen als auch aus Lösung aufbringen. Weiterhin können die molekularen Halbleiter sehr einfach hinsichtlich ihrer Eigenschaften gleichsam maßgeschneidert werden. So liegt das Absorptionsmaximum des einfachsten zyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes Benzol bei 250nm, bei den komplexeren Phthalocyaninen schon deutlich höher (670nm beim Zinkphthalocyanin in Pyridin) bis zu über 1000 nm (1070 nm Aluminiumnaphthalocyanin in Schwefelsäure)⁵. Ein zukunftsreicher Bereich für den Einsatz organischer Halbleitermaterialien ist die organische Elektronik. Erste Schaltungen sind realisiert und eine Pilotproduktion gedruckter Speicher ist schon aufgebaut⁶. Durch diese Produktionsverfahren sollte in Zukunft eine Verwendung in wenig anspruchsvollen Anwendungen möglich werden. Als Leuchtdioden finden organische Halbleiter schon Verwendung in Handydisplays⁷ und Bildschirmen.⁸ Ein anderer Bereich ist die Organische Photovoltaik. Hier erreichen Zellen auf Basis organischer Halbleiter im Labor schon Wirkungsgrade von 8,3%.^{9,10} Der Einsatz organischer Halbleiter in elektronischen Anwendungen setzt genaue Kenntnisse über Eigenschaften dieser voraus. Dabei sind nicht nur die Materialeigenschaften des organischen Halbleiters von Bedeutung sondern auch Einflüsse des Substrats¹¹, der Kontaktmaterialien¹² oder Umgebungsgasen.¹³ Eine besondere Herausforderung ist die Entwicklung von Hybridmaterialien, die aus der Kombination einzelner Stoffe neue Materialien mit verbesserten Eigenschaften ermöglicht. Dieser Ansatz ist schon in vielen Bereichen erfolgreich realisiert. Hier sind z. B. Organische Solarzellen genannt.

Da die klassische Silizium-Solarzelle zur direkten elektrischen Nutzung der Sonnenenergie immer noch mit sehr großem Material- und Energieaufwand verbunden ist, werden verschiedene preisgünstigere Dünnschichtkonzepte verfolgt. Ein Konzept ist die Si-Dünnschichtsolarzelle. Hier können schon Wirkungsgrade von 10% für Zellen aus amorphem Si, 12% für Zellen aus mikrokristallinem Si und Tandemzellen¹⁴ erreicht werden. Ein Problem dieses Ansatzes ist eine geringe Absorption sehr dünner Siliziumschichten im längerwelligen Bereich des sichtbaren Lichts aufgrund seiner indirekten Bandlücke.

Organische Halbleiter mit einer hohen Absorption in diesem Bereich bilden eine natürliche Ergänzung zum Silizium.

Die Kombination aus Si, in dem die Ladungsträger eine hohe Mobilität und Lebensdauer besitzen¹⁵ und einem geeigneten Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum im roten sichtbaren Bereich, sollte die Vorteile beider Materialien in einem neuen Hybridmaterial vereinen (Abbildung 1). Nach Absorption im geeigneten organischen Molekül sollen Elektronen aus dem LUMO in das Leitungsband des Halbleiters und ein Loch aus dem HOMO in das Valenzband des Halbleiters übertragen werden.

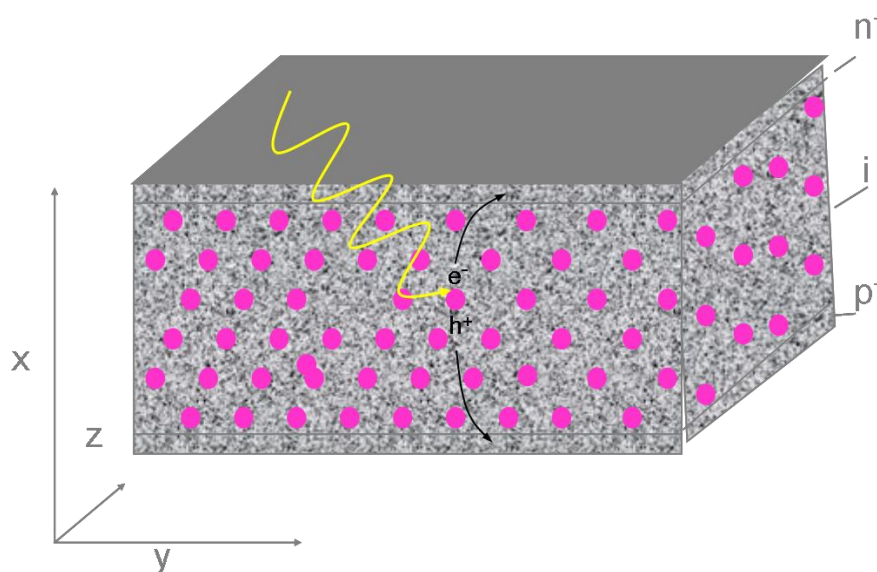


Abbildung 1: Konzept einer Farbstoff- Silizium Hybridsolarzelle (Rote Punkte symbolisieren Farbstoffcluster)¹⁶

Da es sich um ein völlig neues Konzept für Siliziumsolarzellen handelt, müssen geeignete organische Halbleiter gefunden werden, die den Anforderungen dieses Konzeptes gerecht werden. Diese sind thermische und chemische Stabilität, ein hoher molekularer Extinktionskoeffizient, die Möglichkeit der gezielten Variation energetischer Niveaus und die Langlebigkeit des lichtangeregten Zustands. Zinkphthalocyanine erfüllen diese Anforderungen. Dabei sind Organische Halbleiter neben ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften auch stark von Substrat- und Aufwuchsbedingungen abhängig. In dieser Arbeit wird das Wachstum auf Modellsubstraten untersucht und die Eignung für die Hybridmaterialien diskutiert.

2. Grundlagen

2.1. Auswahl und Eigenschaften der Materialien

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Materialien eingegangen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den fluorierten Zinkphthalocyaninen als verwendeten organischen Halbleitern und dem Silizium, das sowohl als Substrat wie auch als Matrix diene. Hierbei werden die Materialeigenschaften und die unterschiedlichen Herstellungs- bzw. Synthesemethoden dargestellt.

2.1.1. Organische Halbleiter

Organische Halbleiter lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen. Diese sind die polymeren und die molekularen (small molecules) Halbleiter. Eine kurze Übersicht ist in Tabelle 1 dargestellt. Beide Gruppen zeichnen sich durch ein ausgedehntes π -Elektronensystem aus, das aus den p_z -Orbitalen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff- bzw. Heteroatome gebildet wird.

Tabelle 1: Organische Halbleiter

Name Organischer Halbleiter	Homo-Lumo- Lücke (optisch)	Ladungsträger beweglichkeiten	Polymer (P) Molekül (M)	Referenz
Pentacen	2,1 eV	$\leq 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	M	^{17,18}
Phthalocyanin	1,7-1,9 eV	$0,01\text{-}0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	M	^{5,19}
Polythiophen	2,2 eV (1,9- 2,5eV)	$10^{-4}\text{-}10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	P	²⁰
Polyphenylvinylen (PPV)	2,4-2,5eV	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	P	^{21,22}
Fulleren (C_{60})	1,5-2,3eV	$1,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$	M	^{23,24}

Organische Halbleiter unterscheiden sich deutlich von den klassischen anorganischen Halbleitern. Hier fällt vor allem ihre sehr viel geringere Leitfähigkeit auf (undotiert 10^{-14} S/cm gegenüber Si 10^{-6} S/cm). Dennoch besitzen sie für Halbleiter charakteristische Eigenschaften, wie eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit, Thermospannung und die Möglichkeit, die Leitfähigkeit durch Fremdstoffe zu erhöhen (Dotierung).

Der Unterschied zwischen organischen und anorganischen Halbleitern liegt in ihren verschiedenen Wechselwirkungen im Kristallverbund begründet. Während die Atome anorganischer Halbleiter im Festkörper durch kovalente Bindungen verknüpft sind, herrschen

im organischen Halbleiter die schwächeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vor. Hieraus ergibt sich in organischen Halbleitern ein größerer Abstand zwischen den Molekülen. Dieser größere Abstand senkt auch die Mobilität der Ladungsträger ab, was sich in der reduzierten Leitfähigkeit widerspiegelt. (Tabelle 1) Typische Beweglichkeiten liegen bei 10^{-5} - $10^{-1} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für dünne Filme (Tabelle 2). In Einkristallen wurden Beweglichkeiten bis $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gefunden,²⁵ da hier der negative Einfluß von Korngrenzen ausgeschlossen werden konnte. Im Folgenden wird näher auf die Phthalocyanine eingegangen, die in dieser Arbeit verwendete Stoffklasse.

2.1.2. Phthalocyanine

Die Phthalocyanine (Pc) lassen sich als Porphyrine auffassen. Porphyrine kommen in der Natur vielfältig vor. So leiten sich zum Beispiel sowohl der grüne Blattfarbstoff Chlorophyll als auch der Blutfarbstoff Häm vom Porphyringrundgerüst ab. Sie werden auch als Tetrabenzotetraazaporphyrine bezeichnet. Sie zeichnen sich durch eine ausgeprägte Farbigkeit aus und diese Farbigkeit ist auch der Grund, warum Phthalocyanine hauptsächlich als Pigmente Verwendung finden. Sie erreichen molare Extinktionskoeffizienten von über $500000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.⁵

Phthalocyanine sind bereits sehr lange bekannt. Sie wurden 1907 von Braun und Tscherniac entdeckt.²⁶ Erst Mitte der 30er Jahre wurde dann ihre Struktur aufgeklärt^{27,28}. Es folgten umfangreiche Untersuchungen.²⁹

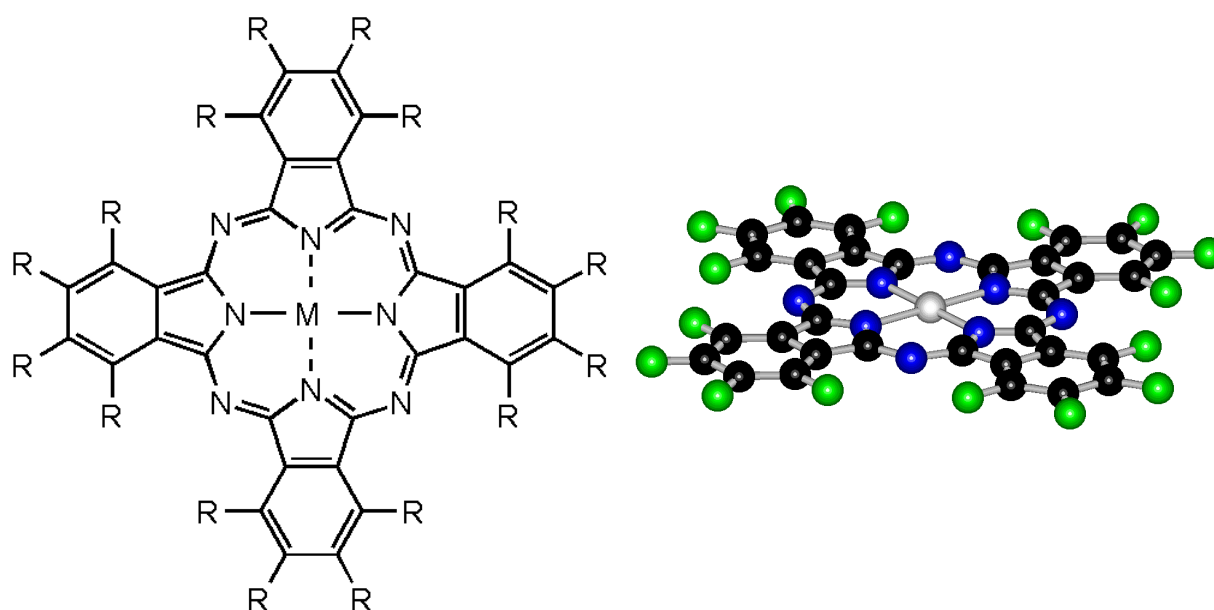


Abbildung 2: Allgemeine Strukturformel und farbkodiertes räumliches Modell der Phthalocyanine (M= Metall (2+) bzw. Wasserstoff; R= Substituenten)

Charakteristisch für diese Stoffgruppe ist das delokalisierte, dianionische 18π -Elektronensystem, das sich über die inneren 16 Atome aufbaut. Unsubstituierte Phthalocyanine sind nur schwer löslich. Deshalb werden Filme von ihnen standardmäßig durch Dampfphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition PVD) präpariert. Sie zeigen unterschiedliche Wachstumsmechanismen, die von Substrat, Temperatur und gewähltem Pc abhängen. Dazu gibt es umfangreiche Untersuchungen^{30,31,32}. Die wichtigsten Mechanismen sind das Lagen- (van der Merve- Wachstum)^{33,34,35}, das Insel- (Vollmer-Weber-Wachstum)³⁶ und das kombinierte Lagen- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Wachstum)³⁷. Die Orientierung der einzelnen Lagen beziehungsweise Kristallite zur Oberfläche des Substrats spielt eine große Rolle und ist auch schon intensiv untersucht worden.

Man kann vier Hauptorientierungen unterscheiden. Diese sind in Abbildung 3 dargestellt.

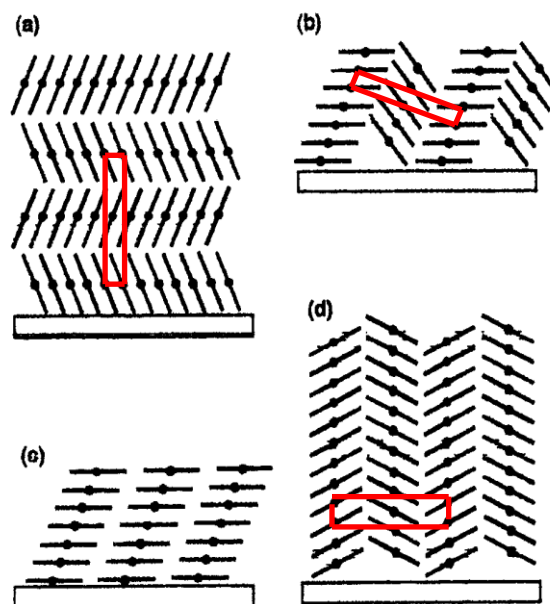


Abbildung 3: Mögliche Anordnungen von divalenten Phthalocyaninen auf der Substratoberfläche: a) Stapel parallel zur Oberfläche, b) gekippte Stapel, c) flachliegende Lagen, die zu Stapeln mit parallel zum Substrat ausgerichteten Molekülen führen, d) stehende Stapel³⁸

Meist ist der Einfluss des Substrates für dünne Belegungen von einigen Monolagen deutlich ausgeprägt. Für dickere Belegungen ist der Einfluss des Substrates dann kaum noch feststellbar. Eine einfache Grundregel ist, dass Oberflächen, die nur schwach mit dem Pc Molekül wechselwirken zu einem Aufrichten der Pc Moleküle führen.³⁹ Sind die

Wechselwirkungen zu den Pc-Molekülen hingegen stark, legen sich die Pc-Moleküle flach auf die Oberfläche.⁴⁰

Für Pcs gibt es verschiedene Kristallstrukturen. Eine sehr ausführliche Zusammenfassung ist in⁴¹ nachzulesen. Für viele zweiwertige Zentralmetalle sind die α - und die β -Modifikation die stabilsten Strukturen. Es handelt sich bei diesen Modifikationen um zueinander gewinkelte Stapel von Pc-Molekülen. Dabei unterscheiden sich die beiden nur in dem Winkel und demzufolge in den Abmessungen der Einheitszelle. Der intermolekulare Abstand ist bei gleichem Zentralmetall nahezu konstant. (Abbildung 4). Die β -Struktur ist dabei die thermodynamisch stabile Form und lässt sich aus der α -Modifikation durch Temperaturbehandlung erhalten.⁴²

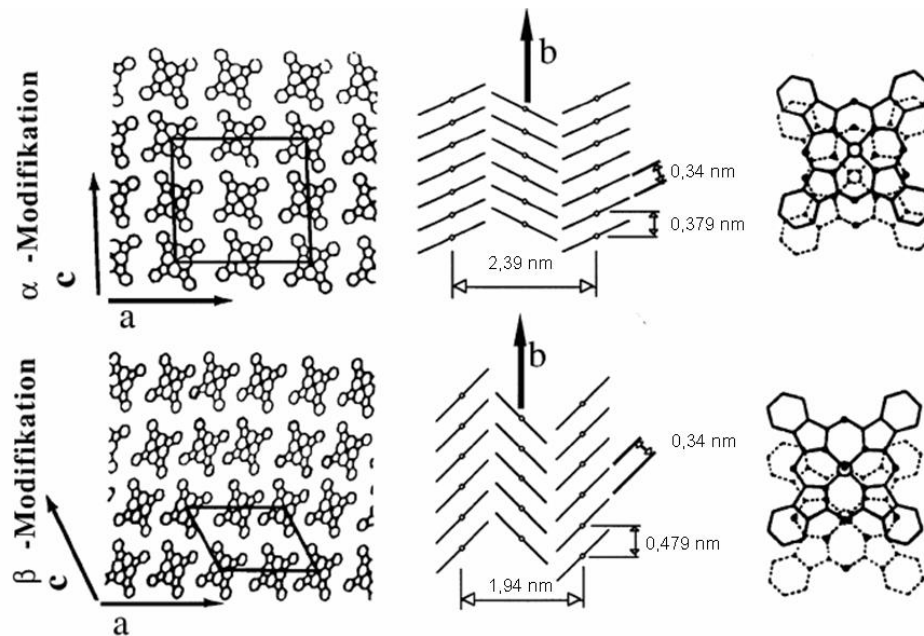


Abbildung 4: Kristallstruktur von α und β Kupferphthalocyanin^{43,44}

Phthalocyanine sind durch ihre Symmetrie und Absorptionsmaxima im Bereich des sichtbaren Lichtes sehr gut durch optische Methoden zugänglich. Bei der Anregung eines Moleküls entsteht ein intramolekulares Elektron-Loch Paar, welches im Festkörper als Exciton bezeichnet wird. Bei dieser elektronischen Anregung kommt es zu einer Ladungsverschiebung im Molekül, es ergibt sich ein Dipolmoment für den Übergang. Im Festkörper bzw. Aggregat wechselwirkt dieser Übergangsdipol nun mit einem benachbarten Molekül (Dimerenkopplung). Es wird dabei ein Dipolmoment induziert. Das kann bis zu einer intermolekularen Ladungstrennung führen^{45,46}. Die Anordnung dieser beiden Dipole zueinander kann nach dem Modell der Chromophorenkopplung eine Änderung des Absorptionsspektrums ergeben. Da der Übergangsdipol im Phthalocyanin immer in der

Molekülebene liegt, kann direkt aus den Spektren auf die relative Lage der Moleküle zueinander geschlossen werden.⁴⁷

Die Intensität der Absorption ermöglicht eine Aussage über die relative Lage der Moleküle zur Einfallsrichtung des Lichts, denn je geringer die Möglichkeit einer Wechselwirkung der Moleküle mit dem elektrischen Feldvektor des Lichtes (stehende Moleküle), desto geringer die Absorption. Vergleiche dazu auch Kapitel 2.3.3 Ellipsometrie.

Die Absorptionsspektren der α -Modifikation und der β -Modifikation unterscheiden sich deutlich. Die Q-Bande der β -Modifikation ist deutlich rotverschoben (Abbildung 5).

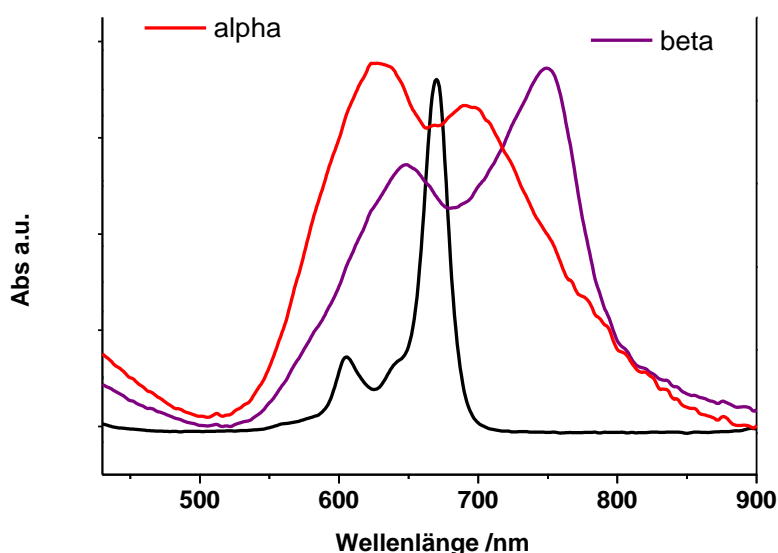


Abbildung 5: Typische Spektren von PcZn in α -Modifikation und β -Modifikation und gelöst in DMF (schwarz)

Es sind viele Synthesen von Phthalocyaninen beschrieben worden. Die meisten beruhen auf Edukten wie Phthalsäuredinitrilen, Phthalsäurediamiden, Phthalsäureanhydriden. Bei der Synthese werden diese Edukte mit Metallsalzen umgesetzt. Dabei tetracyclisieren sie zu dem gewünschten Phthalocyanin. Eine Beschreibung der Synthese von Zinkphthalocyaninen ist in Abbildung 6 dargestellt.^{48,49}

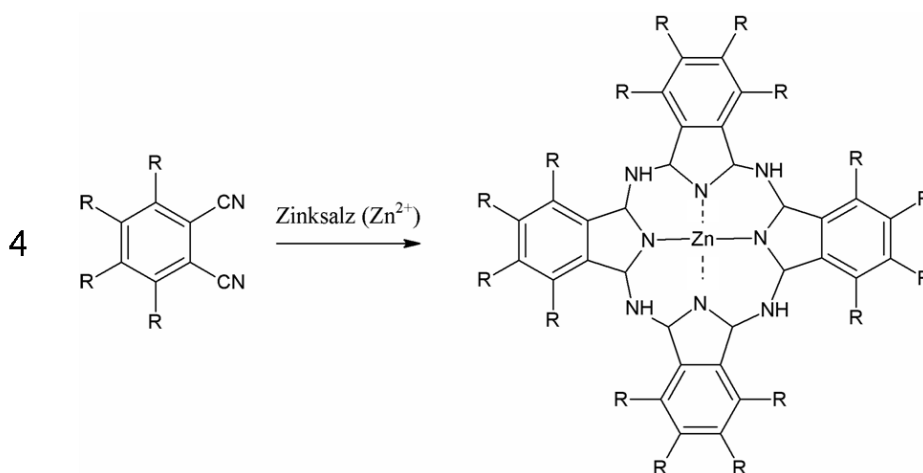


Abbildung 6: Synthese von Zink-Phthalocyaninen aus Phthalsäuredinitrilen

Phthalocyanine lassen sich durch geeignete Substituenten in ihren Eigenschaften verändern. In Abbildung 6 sind die Positionen der Substituenten durch –R gekennzeichnet. In dieser Arbeit wurden fluorierte Phthalocyanine verwendet. Diese haben den Vorteil, dass sie sehr stabil in Luft sind⁵⁰⁵¹. Eine kurze Übersicht der Synthese dieser Phthalocyanine ist in Abbildung 7 dargestellt.

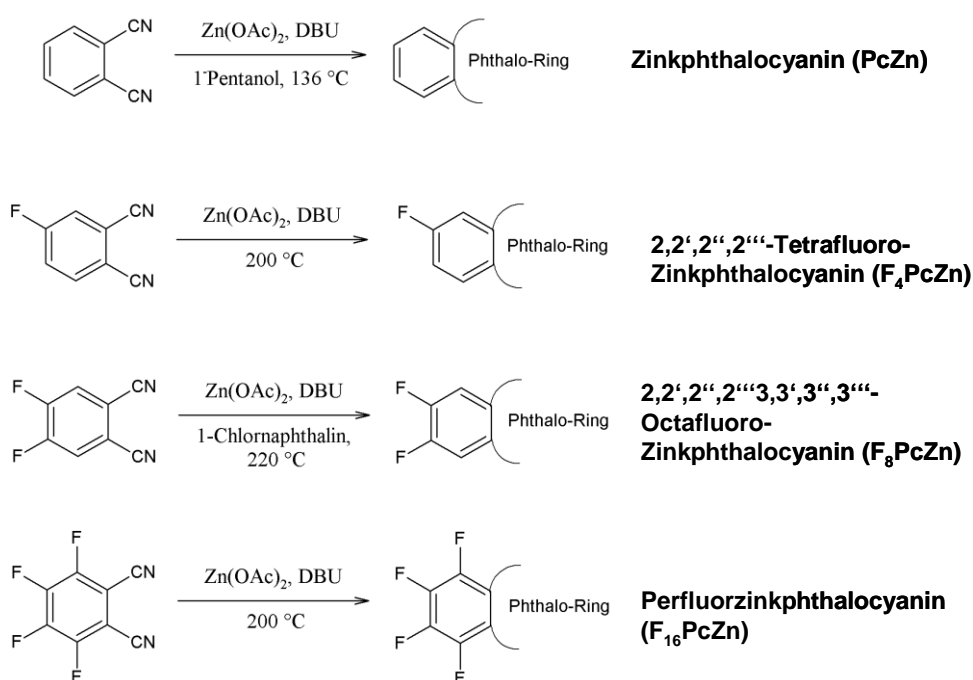


Abbildung 7: Synthese, der in dieser Arbeit verwendeten Phthalocyanine

Phthalocyanine und Porphyrine lassen sich durch Wahl des Zentralmetalls und geeignete Substitution der Wasserstoffatome hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften modellieren⁵². Dabei ist die Veränderung des HOMO-LUMO Übergangs von besonderer

Bedeutung. Die Änderung der Energielücke ist meist sehr gering, die relative Lage ändert sich weitaus stärker. Es ist bekannt, dass die Einbringung von Fluoratomen in das Molekül eine Absenkung des HOMO zur Folge hat. Unsubstituierte Phthalocyanine sind leicht oxidierbar und zeigen in der Regel p-leitendes Verhalten. Die aufgrund ihrer größeren Elektronegativität elektronenziehenden Fluoratome bewirken eine geringere Elektronendichte im Π -System der fluorierten Phthalocyanine. Deshalb sind sie leichter reduzierbar. Perfluorophthalocyanine zeigen in der Regel n-leitendes Verhalten⁵³. In Abbildung 8 ist eine Auswahl an Molekülen hinsichtlich ihrer relativen Lage zum Silizium dargestellt. Dafür wurden Modellrechnungen an der Universität Bremen durchgeführt (Semiempirische HOMO/LUMO Positionen der Farbstoffe . (RHF, PM3 Parameter, Erster angeregter Zustand)⁵⁴.

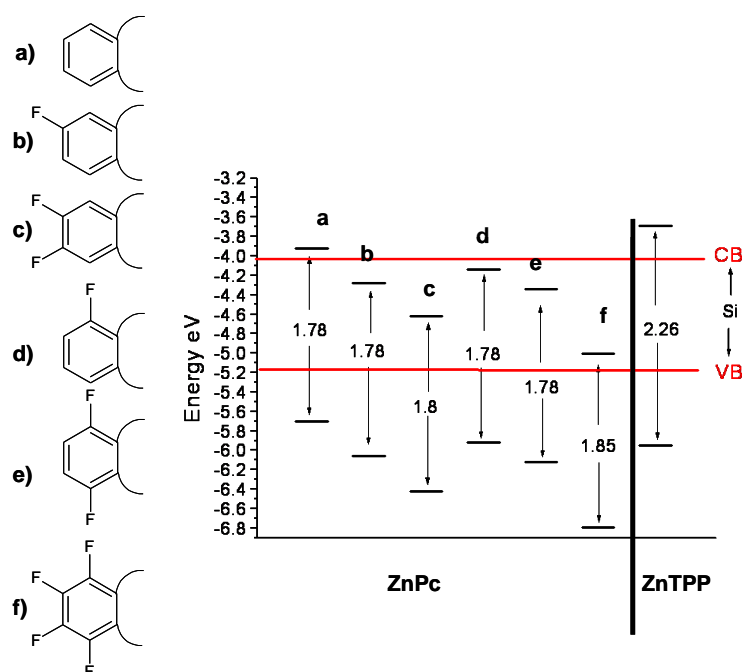


Abbildung 8: Lage des Homo-Lumo-Überganges ausgewählter Zinkphthalocyanine und ZnTPP im Bezug zur Bandenlage des Silizium

Der optische Übergang der Phthalocyanine ist trotz Substitution sehr ähnlich (ca. 1,8 eV). Diese Lücke ist wegen des $\Pi \rightarrow \Pi^*$ Übergangs auch weitgehend unabhängig von dem Zentralmetall.⁵⁵ Allerdings unterscheiden sich die Lagen der Übergänge relativ zum Silizium stark. Es wurden für diese Arbeit aufgrund der obigen Rechnungen (Abbildung 8) 4 Phthalocyanine ausgewählt, die sich in der Lage ihres HOMO- LUMO Übergangs unterscheiden und eine logische Reihe bilden. Zum Vergleich wurde des Zinktetraphenylporphyrin ausgewählt, da es eine deutlich größere Lücke des HOMO-LUMO Übergangs besitzt. Die ausgewählten Moleküle sind nochmals in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Ausgewählte Organische Halbleiter:

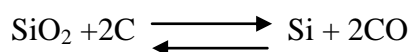
Molekül	Energielücke des HOMO-LUMO Übergangs aus den Rechnungen ⁵⁴	Lage des HOMO (rel. zu E _{vac}) aus den Rechnungen ⁵⁴
a) Zinkphthalocyanin (PcZn),	1,78eV	-5,7eV
b) 2,2',2'',2'''Tetrafluorzinkphthalocyanin, (F ₄ PcZn)	1,78eV	-6,15eV
c) 2,2',2'',2'''3,3',3'',3''' Octafluorzinkphthalocyanine (F ₈ PcZn),	1,8eV	-6,4 eV
f) Hexadecafluorphthalocyanin (F ₁₆ PcZn)	1,85eV	-6,8eV
e) Zinktetraphenylporpherin. (ZnTPP)	2,26eV	-5,95eV

2.1.3. Silizium

Silizium ist als wichtigster Grundstoff der Halbleiterindustrie gut verfügbar. Die Erdrinde besteht zu 27,5 % ihres Gewichts aus Silizium. Damit ist in der Erdrinde Silizium nach dem Sauerstoff das meistverbreitete Element. Aufgrund seiner hohen Sauerstoffaffinität kommt Silizium in der Natur nur in Form von Salzen der Kieselsäure vor. Besonders weit verbreitet sind Alkali-, Erdalkali- und Aluminiumsilikate. Auch das freie SiO₂ kommt in der Natur in verschiedener Form vor (z.B. Seesand, Quarz, Bergkristall)⁵⁶.

Technisch wird Silizium aus Quarz durch Reduktion mittels Kohle im elektrischen Ofen dargestellt.

Formel 1:



Diese Reaktion ist sehr stark endotherm und ist neben der aufwendigen Aufreinigung des Siliziums sehr energieintensiv. Silizium wird beim technischen Einsatz anhand von unterschiedlichen Kristallitgrößen unterschieden. Neben amorphen und mikrokristallinem Silizium aus der CVD gibt es auch polykristallines und monokristallines Silizium. (Tabelle 3)

Tabelle 3: Silizium

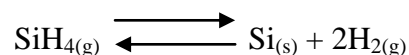
Silizium	Amorphes Silizium	Mikrokristallines Silizium	Polykristallines Silizium	Monokristallines Silizium
Kristallitgröße	< 3nm	3-30nm	1mm-1cm	> 1cm

Im folgenden sollen die unterschiedlichen Modifikationen des Siliziums genauer betrachtet werden.

Monokristallines Silizium wird im Allgemeinen durch das Czochralski Verfahren erzeugt. Dabei wird ein hochreiner Si Impfkristall in eine Schmelze aus Silizium ($T > 1410^{\circ}\text{C}$) getaucht und langsam unter ständigem Drehen aus der Schmelze gezogen. Die Kristallstruktur des Silizium ist die Diamantstruktur. In dieser Struktur sind die einzelnen Siliziumatome jeweils von 4 Nachbarn tetraedrisch umgeben. Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt 0.357 nm ⁵⁷

Polykristallines Silizium wird nach dem Blockgießverfahren hergestellt, bei dem eine Schmelze aus Silizium zu Blöcken gegossen wird. Der Unterschied zum Monokristallinen Silizium ist die Größe der einzelnen Kristallite. (siehe Tabelle 2) Im Gegensatz zum monokristallinen Silizium, das sowohl in der Halbleiterindustrie als auch zur Herstellung von Photovoltaikzellen verwendet wird, wird polykristallines Silizium ausschließlich in der Photovoltaik verwendet. Die Darstellung von mikrokristallinem und amorphem Silizium geht im Gegensatz zu den oben beschriebenen kristallinen Formen des Siliziums nicht von einer Schmelze aus. Da es nur als Dünnschicht Verwendung findet, wird es meist bei recht hohen Temperaturen durch RF-Sputtern oder wie in dieser Arbeit durch plasmaunterstützte Vakuumabscheidung (PECVD) bei potentiell niedrigeren Temperaturen dargestellt. Dabei werden in dem aus Silan und Wasserstoffgas bestehenden Prozessgas durch ein Plasma Radikale und Ionen erzeugt. Es entstehen intermediär verschiedene Radikale (z.B.: H , SiH , SiH_2 , SiH_3 , Si_2H_5), positiven Ionen (z.B.: H^+ , SiH^+ , SiH_2^+) und Moleküle (z.B.: Si_2H_6).⁵⁸ Sehr vereinfacht kann die Reaktion auf in der Gleichgewichtsreaktion:

Formel 2:



zusammengefasst werden. Die Hinreaktion beschreibt den Abscheidungsprozess und die Rückreaktion einen Ätzprozess. Es wird nur bei hoher Wasserstoffkonzentration im Prozessgas von $>97\%$ mikrokristallines Silizium erhalten. Dieser hohe Wasserstoffanteil bedingt eine hohe Ätzrate. Bei höheren Silankonzentrationen scheidet sich amorphes Silizium ab. Das „Selective Etching“- oder „Preferential Etching“- Modell für das Wachstum von mikrokristallinem Silizium geht davon aus, dass sowohl amorphes als auch mikrokristallines Silizium abgeschieden werden, dann aber bei der Rückreaktion bevorzugt amorphes Silizium geätzt wird.^{59,60}

Kristallines Silizium ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke. (Abbildung 9) Das heißt, die Extrema des Leitungsbandes und des Valenzbandes befinden sich nicht an der gleichen Stelle der Brillouin-Zone. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons ist bei einer indirekten Bandlücke wesentlich geringer als die Wahrscheinlichkeit der Absorption an einer direkten Bandlücke, da in der Theorie der indirekten Übergänge sich an die Absorption des Photons noch innerhalb des Bandes die Absorption oder Emission eines Phonons anschließen muss, die zu einer Ortsänderung innerhalb der Brillouin-Zone führt. Es wird also eine zusätzliche Gitterschwingung benötigt. Im Gegensatz zur Absorption in einer direkten Bandlücke handelt es sich um einen entsprechend unwahrscheinlicheren Dreiteilchenmechanismus.

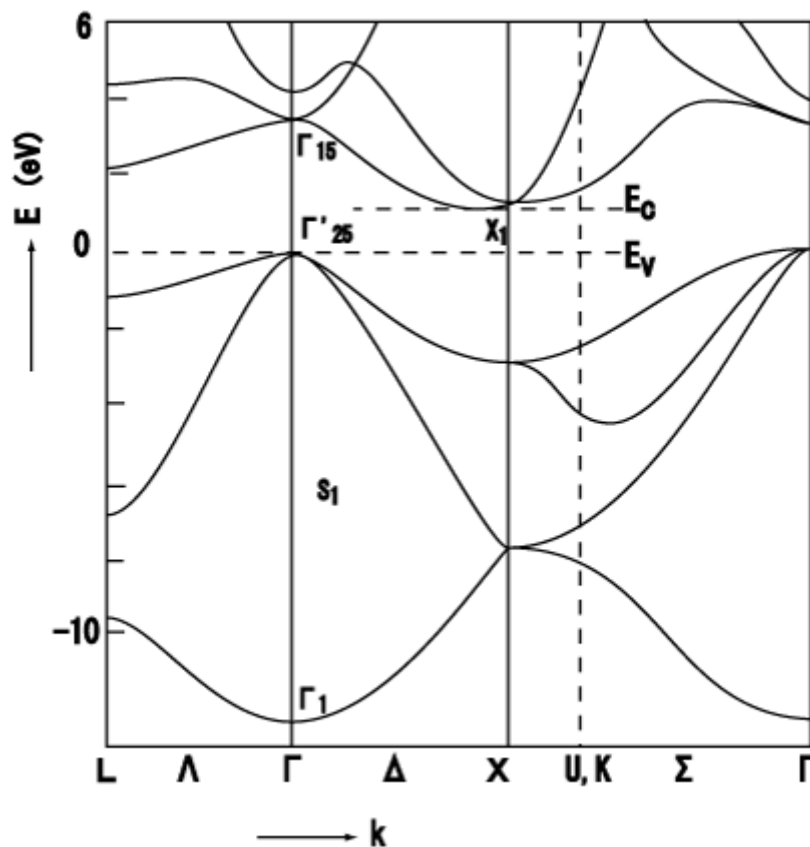


Abbildung 9: Bandstruktur von Silizium entlang wichtiger Richtungen aus⁶¹

Die Gleichzeitigkeit der Absorption eines Photons und Phonons an einer indirekten Bandlücke bedingt durch die geringere Wahrscheinlichkeit die geringe Absorptionsfähigkeit und damit die geringen Absorptionskoeffizienten von indirekten Halbleitern. Umgekehrt gilt das gleiche auch für die Rekombination und eine geringe Rekombinationswahrscheinlichkeit bedingt eine hohe Lebensdauer des angeregten Zustands.

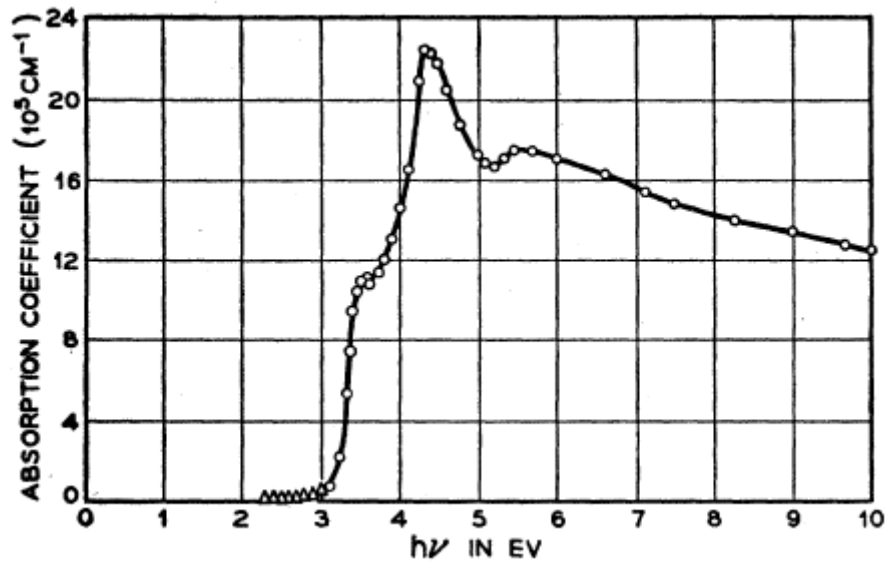


Abbildung 10: Spektrale Abhängigkeit des Absorptionkoeffizienten von Si ⁶¹

2.2.Funktionsprinzip und Konzepte Si-basierter Solarzellen

Der photoelektrische Effekt ist schon lange bekannt. 1905 schlug Albert Einstein erstmalig eine physikalische Interpretation des Effekts vor.⁶² Er erhielt für diese Arbeit 1921 den Nobelpreis für Physik.

Man unterscheidet zwischen dem äußeren Photoelektrischen Effekt (Vergl. Kap2.5. Fotoelektronenspektroskopie), bei dem Elektronen aus einem Körper geschleudert werden und dem inneren, wo die emittierten Elektronen im Körper verbleiben. In Solarzellen wird der innere photoelektrische Effekt genutzt. Dabei sind zwei Schritte besonders wichtig. Das Licht muss im Halbleiter absorbiert werden und die dabei entstehenden Ladungsträger müssen getrennt werden. Neben den hier besprochenen Siliziumsolarzellen gibt es noch unterschiedliche andere Konzepte und Materialien. Auf diese soll hier nicht eingegangen werden.

Das klassische Modell einer Solarzelle ist der p-n Übergang. Zur Herstellung werden unterschiedliche Bereiche des Halbleiters unterschiedlich dotiert. Es bildet sich ein p-n Übergang aus.

Zur einfacheren Erklärung sind in Abbildung 11 die Energieniveaus der unterschiedlich dotierten Halbleiter und des p-n Übergangs dargestellt.

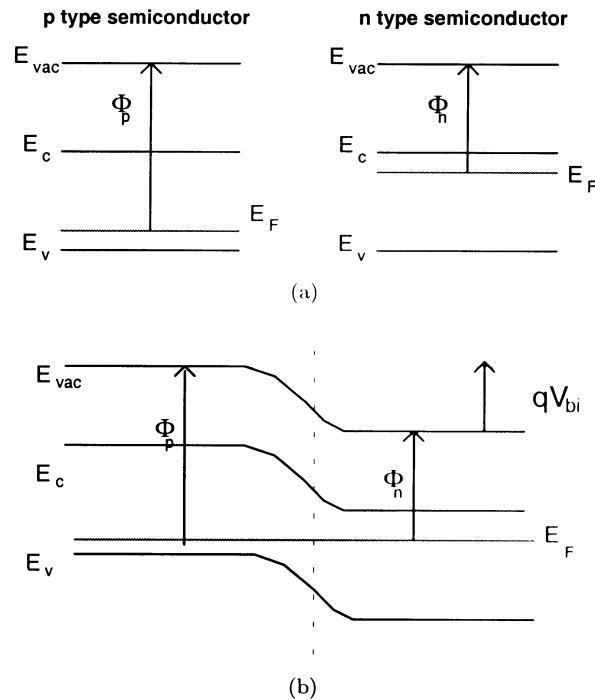


Abbildung 11: Energieniveaus eines p-dotierten , eines n-dotierten Halbleiters (a) und eines p-n Überganges (b) E_v = Valenzbandkante, E_c = Leitungsbandkante, Φ Austrittsarbeit⁽⁶³⁾

Ist die Austrittsarbeit des p-dotierten Materials größer als bei dem n-dotierten (für unterschiedlich dotierte konstante Halbleiter gegeben), muss das elektrostatische Potential im Gleichgewicht auf der n-Seite des Übergangs kleiner sein als auf der p-Seite. Das führt zu einer Bandverbiegung und dazu, dass Fotoelektronen zur n-Seite und Löcher zur p-Seite abfließen. Der Übergang verarmt dadurch sowohl an Elektronen als auch an Löchern. Das wiederum führt zu der Bildung einer Barriere für Majoritätsladungsträger und ermöglicht es Minoritätsladungsträgern durch den Kontakt ohne große Widerstände zu gelangen. Dadurch reichern sich die fotogenerierten Minoritätsladungsträger an. Diese erreichen den Übergang durch Diffusion. Ein Vorteil des Übergangs ist die leichte Prozessierbarkeit durch Variation der Dotierung während und nach der Waferherstellung.

Ein Spezialfall des p-n Übergangs ist der p-i-n Übergang bei dem zwischen den unterschiedlich dotierten Halbleitern noch eine Schicht eines undotierten oder intrinsischen Halbleiters liegt. Dabei bildet sich zwischen den dotierten Halbleitern die gleiche Potentialdifferenz wie beim p-n Übergang aus. Allerdings ist die Zone, über die sich das Feld ausbildet, deutlich größer. (Abbildung 12)

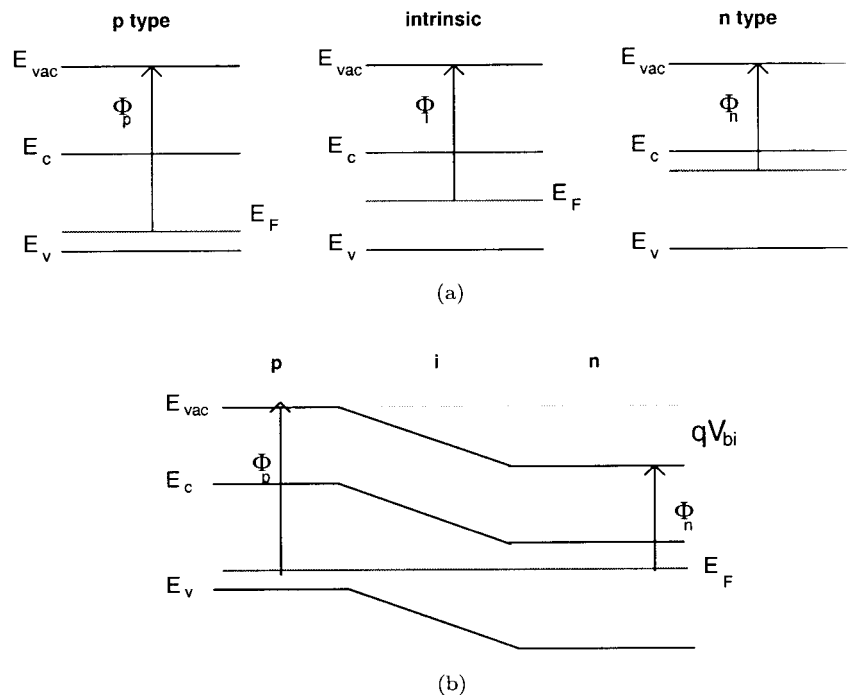


Abbildung 12: Energieniveaus eines p-dotierten , eines intrinsichen, eines n-dotierten Halbleiters (a) und eines p-i-n Überganges (b) E_v = Valenzbandkante, E_c = Leitungsbandkante, Φ Austrittsarbeit⁽⁶³⁾

Dieser Aufbau wird bevorzugt in den Fällen verwendet, wo die Diffusionslängen für Minoritätsladungsträger kurz sind oder die Anzahl der fotogenerierten Ladungsträgern in den p und n dotierten Halbleiterteilen gering ist. Die Bewegung der Minoritätsladungsträger ist in der intrinsischen Halbleiterschicht durch das Feld erleichtert, gleichzeitig erhöht sich die Anzahl durch die Möglichkeit der Fotogeneration dieser in dem intrinsischen Halbleiter. Allerdings erhöht sich auch durch die größere räumliche Ausdehnung des Feldes die Weglänge der Ladungsträger und damit auch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination, andererseits aber geringere Konzentration an Störstellen und damit im Mittel eine längere mittlere Lebensdauer.

Solarzellen aus Silizium unterscheiden sich hauptsächlich durch die Wahl des verwendeten Siliziums voneinander. Monokristalline Zellen bestehen wie der Name schon sagt aus Silizium-Einkristallen. Der Wirkungsgrad ist sehr hoch und erreicht im Modul bis 22,3%⁶⁴ Das liegt an der geringen Anzahl an Rekombinationszentren und Fallenzuständen in diesem Material. Allerdings sind sie durch den hohen Preis des Ausgangsmaterials und aufwändigere Verschaltung zu Modulen verhältnismäßig teuer.

Polykristalline Zellen bestehen aus polykristallinem Silizium. Dieses ist in der Herstellung billiger. Allerdings führt die verringerte Kristallinität auch zu Einbußen im Wirkungsgrad. So haben polykristalline Module Wirkungsgrade bis 16,6%.⁶⁵ Anders als bei den beiden vorher beschriebenen Solarzellentypen handelt es sich bei den amorphen und mikrokristallinen

Solarzellen um Dünnschichtszellzellen. Bei diesen wird das Silizium auf einen dünnen Glasträger aus der Gasphase gleich zum komplett verschalteten Modul abgeschieden (Vergl. Kap. 2.1.3. Silizium) Dabei besteht das Silizium bei Mikrokristallinen Zellen aus kleinen Kristalliten, wobei es bei amorphen Zellen amorphe Struktur hat. Aufgrund der amorphen Struktur unterscheidet sich bei diesen Zelltypen die Bandlücke und damit auch das Absorptionsverhalten. Die Bandlücke des mikrokristallinen Siliziums beträgt ca. 1,1 eV und ist indirekt. Die Bandlücke des amorphen Siliziums beträgt ca. 1,8 eV und hat einen direkten Charakter.

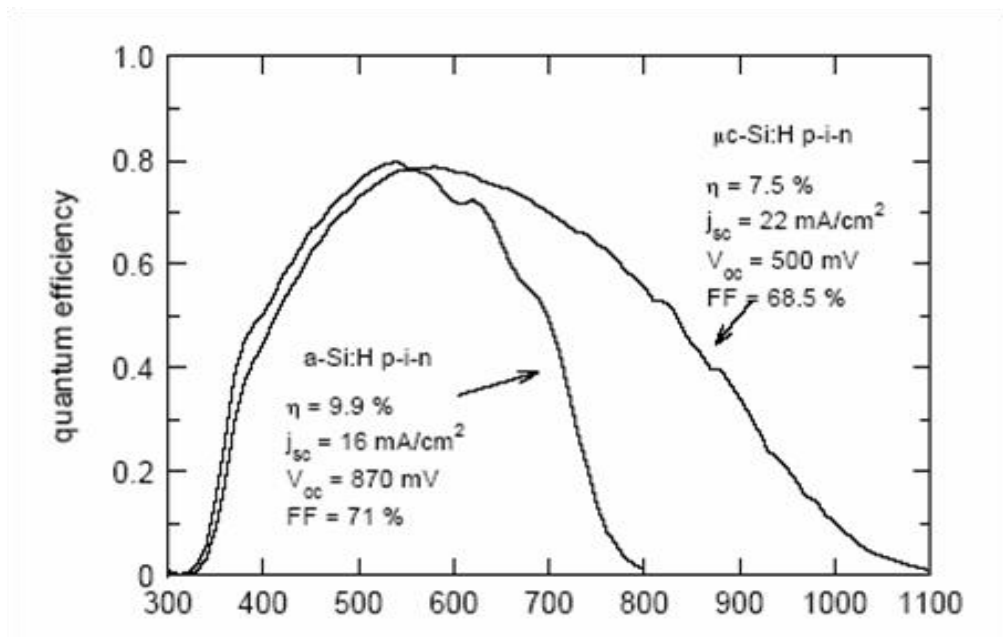


Abbildung 13: Äußere Quantenausbeuten einer amorphen Dünnschichtszelle (a-Si 360nm Absorberschicht) und einer mikrokristallinen Solarzelle (μ-Si, 2200 nm Absorberschicht) ⁶⁶

Als Sonderfall sind Tandemsolarzellen zu nennen. Sie bestehen aus übereinandergeschichteten Solarzellen, meist einer Kombination von mikrokristallinen und amorphen Zellen. Die einzelnen Schichten bestehen aus unterschiedlichem Material und sind so auf einen anderen Wellenlängenbereich des Lichtes abgestimmt. Durch ein breiteres Ausnützen des Lichtspektrums der Sonne haben diese Zellen einen besseren Wirkungsgrad als einfache Solarzellen.¹⁴

Die Dicke einer Solarzelle wird durch zwei Hauptfaktoren bestimmt. Bei monokristallinen Solarzellen bestimmt die Sägetechnik der Wafer die Dicke. Bei den Dünnschichtszellzellen die Absorptionsfähigkeit des Halbleitermaterials.

Brächte man nun in die intrinsische Halbleiterschicht einer Silizium p-i-n Solarzelle einen stark absorbierenden Farbstoff ein, der die Ladungsträger auf das Silizium übertrüge, so sollte es möglich sein, die Dicke einer Siliziumszelle weiter zu verringern, da die

Absorptionskoeffizienten des Farbstoffes deutlich größer sind als die des Siliziums. In Abbildung 14 ist das Konzept einer solchen farbstoffsensibilisierten p-i-n Solarzelle dargestellt. Die fotoangeregten Elektronen (Minoritätsladungsträger) werden in das Leitungsband des Siliziums injiziert. Damit es zu keine Aufladung des Farbstoffs kommt müssen auch die Löcher in das Silizium injiziert werden. Dazu sind zwei Mechanismen denkbar. Beim Förster-Transfer wird die Anregungsenergie übertragen. Der Dextertransfer hingegen ist ein Transfer der Ladungsträger von elektronischen Zuständen des Farbstoffs in die Bänder des Siliziums. Der Transfer stellt einen Teilchenprozess dar, d.h. das Exziton wird in das Silizium injiziert.

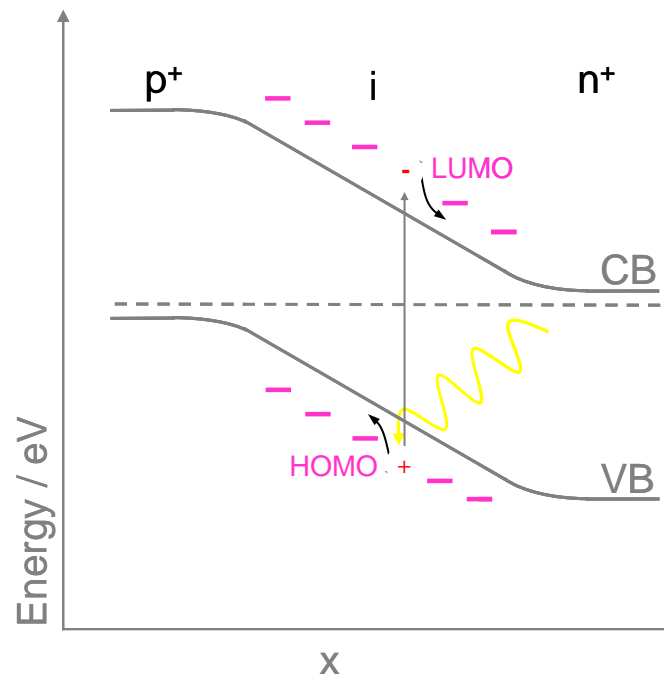


Abbildung 14: Konzept der farbstoffsensibilisierten p-i-n Siliziumsolarzelle VB Valenzband , CB Leitungsband HOMO, LUMO = Farbstofforbitale¹⁶

Zum Gelingen dieses Konzeptes ist die Wahl eines geeigneten Farbstoffes essentiell. Phthalocyanine sind für dieses Konzept vielversprechend, denn sie sind temperaturstabil, verdampfbar und besitzen ein Absorptionsmaximum im Bereich von 600 bis 700nm. In diesem Bereich ist die Absorption von Silizium gering. Durch Fluorierung lässt sich die Lage des HOMOs und LUMOs variieren und damit den Banden des Siliziums anpassen. (Vergl. Hierzu auch Kapitel 2.1.2. Phthalocyanine).

2.3. Optische Spektroskopie

Die Optische Spektroskopie kann in zwei Hauptgruppen unterteilt werden: Die Transmissionsspektroskopie, bei der die Änderung der Lichtintensität bei Durchstrahlung einer Probe betrachtet wird und die Reflexionsspektroskopie, bei der das von einer Probe reflektierte Licht betrachtet wird. Dabei ist die Summe der Intensitäten aus Reflexion (I_R), Absorption (I_A) und Transmission (I_T) gleich der Ausgangsintensität des Lichts (I_0).

Formel 3:

$$I_R + I_A + I_T = I_0$$

2.3.1. Transmissionsspektroskopie

Bei der Spektroskopie wird die Absorption des Lichtes in Abhängigkeit von der Frequenz registriert. Dies bedeutet, dass bei Absorption einer bestimmten Frequenz ν zwei Energieniveaus mit einer Energiedifferenz von $h \cdot \nu$ vorhanden sind (h - Plancksches Wirkungsquantum). Gemessen wird bei dieser Methode die Änderung der Lichtintensität, das heißt die Änderung der Photonenzahl nach dem Wechselwirken mit der Probe.

Bestrahlt man einen Festkörperhalbleiter mit Licht kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Dazu muss die Energie des Photons mindestens so groß sein wie die Bandlücke. Daraus lässt sich die Bandlücke bestimmen. Aus dem Absorptionskoeffizienten, der die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs beschreibt, lassen sich Aussagen über die Art des Übergangs treffen. Eine direkte Bandlücke führt zu sehr viel steileren Flanken der einzelnen Banden im Absorptionsspektrum als eine indirekte Bandlücke.

Bestrahlt man nun ein Molekül mit Licht geeigneter Wellenlänge so absorbiert das Molekül ein Photon unter Erhöhung seiner eigenen Energie. Dadurch wird das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt, wobei zusätzlich meist eine Änderung des Schwingungszustandes und bei Gasen auch eine des Rotationszustandes eintritt. So ergeben sich charakteristische Absorptionen, die mit den verschiedenen Energiezuständen des Moleküls korreliert werden können. Zur Vereinfachung wird hier angenommen, dass die Probe keine Reflexion zeigt. Das ist falsch, wird aber in der Praxis häufig verwendet, da die Reflexion i.A. klein ist und in situ nur schwer gemessen werden kann.

Die Intensität eines auftreffenden Lichtstrahls nimmt mit der Eindringtiefe in einen absorbierenden Films ab:

Formel 4: $dI = -\alpha(\lambda) \cdot I \cdot dx$

dx : Eindringtiefe in die Probe

dI : Abnahme der Intensität

I : Lichtintensität vor der Probe

$\alpha(\lambda)$: Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]

Hieraus ergibt sich durch Integration über die Probe das Lambert-Beersche Gesetz:

Formel 5: $I_E = I_A \times e^{-\alpha \cdot l}$ im Festkörper⁶⁷

l : Probendicke

I_A : Anfangsintensität

I_E : Lichtintensität nach Durchtritt durch die Probe

Da die Absorptionsbanden aber nicht scharf sind, sondern sich je nach Molekülumgebung über einen gewissen Bereich erstrecken wird α durch Λ (integraler Absorptionskoeffizient) ersetzt, um die gesamte absorbierte Strahlung in einem für den Übergang charakteristischen Energiebereich zu ermitteln. Dieser ist im Prinzip die Summe aller Absorptionskoeffizienten des Frequenzintervalles.

Formel 6: $\Lambda = \int \alpha(\nu) d\nu$

Als Maß für die (dimensionslose) Oszillatorstärke f des betreffenden Übergangs wählen wir:

Formel 7: $f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \epsilon_0}{N_A \cdot e^2 \cdot [J]} \cdot \Lambda$

m_e : Masse Elektron

c : Lichtgeschwindigkeit

ϵ_0 : "Permittivity of space"

N_A : Avogadro-Konstante

e : Elementarladung

$[J]$: Konzentration von Absorbern in der Probe

Bei der Berechnung der Oszillatorstärke für ein einzelnes Molekül muss hierbei durch die Konzentration von Absorbern im Strahlengang dividiert werden. Im Festkörper kann dieser Wert aus den Gitterkonstanten und der Molekülmasse berechnet werden. Der errechnete Wert

f ist hier also auch immer eine Mittelung über viele Moleküle. In Lösungen wird aufgrund der definiert herstellbaren unterschiedlichen Konzentrationen gleich der molare Extinktionskoeffizient ε verwendet⁶⁸:

Formel 8:
$$f = \frac{4m_e \cdot c \cdot \varepsilon_0 \cdot \ln 10}{N_A \cdot e^2} \cdot A \quad \text{mit} \quad A = \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

Der molare Extinktionskoeffizient wird üblicherweise zur Basis 10 angegeben, es gilt also:

Formel 9:
$$dI = -(2,3) \cdot \varepsilon(\nu) \cdot [J] \cdot I \cdot dx,$$

$$I_E = I_A \times 10^{-\varepsilon [J] l} \quad \text{in der Lösung}^{69}$$

ε : molarer Extinktionskoeffizient [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]

l : Probendicke

I_A : Anfangsintensität

I_E : Lichtintensität nach Durchtritt durch die Probe

Aus der Oszillatorstärke folgt nun das Übergangsdipolmoment:

Formel 10:
$$M = \left[\left(3 / 8\pi^2 \right) \left(h e^2 / m_e \nu \right) \cdot f \right]^{1/2}$$

M ist der Betrag eines Vektors, dem Übergangsdipolmoment. Er ist das Maß für die Richtung und die Weite der bei der Anregung verschobenen Ladung. (Vergl. Kapitel 2.1.2.

Phthalocyanine). Hieraus ergeben sich auch die Auswahlregeln für elektronische Übergänge,

M ist null, wenn die Übergänge nicht unter Symmetrieerhalt erfolgen⁷⁰. Dieser

Übergangsdipol muss mit dem elektromagnetischen Feldvektor des Lichtes wechselwirken, dann kommt es zur Absorption. Die Wechselwirkung ist dann am größten, wenn beide Vektoren parallel sind.

Wechselwirken die Moleküle in der Probe nur sehr schwach miteinander, wie in Gasen oder stark verdünnten Lösungen, ergibt sich eine Feinstruktur im Spektrum. Diese wird ansonsten durch die aufgrund der starken Wechselwirkungen entstehenden Bandenaufspaltungen und -verbreiterungen überlagert, so dass sie im Spektrum nicht mehr sichtbar ist. Es handelt sich dabei um Anregungen in schwingungsangeregte Zustände des angeregten elektronischen Zustandes.

2.3.2. Reflexionsspektroskopie

Bei der Reflexionsspektroskopie unterscheidet man die ungerichtete und die gerichtete Reflexion. Bei der diffusen Reflexion wird Licht in einem bestimmten Winkel eingestrahlt, aber die Reflexion über alle Ausfallwinkel aufsummiert. Dieses geschieht im Allgemeinen in einer so genannten Ulbrichtkugel. Da diese Methode in dieser Arbeit nicht verwendet wurde, soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden. Die gerichtete

Reflexionsspektroskopie betrachtet nur das reflektierte Licht eines speziellen Winkels.

Die gerichtete Reflexion ist eine gute Methode zur spektroskopischen Analyse von dünnen Filmen auf nichttransparenten Oberflächen wie z. B. Si- Wafer.

Die Reflexion beruht auf den unterschiedlichen optischen Eigenschaften zweier oder mehrerer benachbarter Medien.

Die Reflexionsspektroskopie beruht auf Untersuchungen, die J.D.E. McIntyre Ende der 1970er Jahre durchgeführt und in dem Buch Optical properties of Solids "Optical Reflection Spectroscopy of chemisorbed monolayers"⁷¹ zusammengefasst hat. Hier werden die Grundzüge nach McIntyre dargestellt. Die Reflexionsspektroskopie wurde mittlerweile durch die Ellipsometrie fast vollständig verdrängt.

Für eine einfallende ebene elektromagnetische Welle mit einer $e^{-i\omega t}$ Raum –Zeit Abhängigkeit ist der komplexe Brechungsindex einer Phase w wie folgt definiert:

Formel 11: $\hat{n} = n_w + ik_w$

mit n_w = Brechungsindex der Phase w und k_w = Extinktionskoeffizient der Phase w

Die komplexe Dielektrische Konstante $\hat{\epsilon}$ ist definiert durch:

Formel 12: $\mu\hat{\epsilon}_w = \hat{n}_w^2$ wobei $\hat{\epsilon}_w = \epsilon' + i\epsilon''$

Da die magnetische Permeabilität μ im Bereich des sichtbaren Lichts sehr oft gleich 1 ist gilt:

Formel 13: $\epsilon'_w = n_w^2 - k_w^2$ und $\epsilon''_w = 2n_w k_w$

Zur Vereinfachung sollen hier analog noch die optischen Konstanten für senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht definiert werden.

Formel 14: $\xi_w = \xi'_w + i\xi''_w = \hat{n}_w \cos \varphi_w = (\hat{\varepsilon}_w - \varepsilon \sin^2 \varphi)^{1/2}$

wobei ξ = Komplexer Brechungsindex für senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht ,
 ε = Dielektrizitätskonstante Vakuum, φ_w = Komplexer Brechungswinkel in Phase w

und

Formel 15: $\eta_w = \eta'_w + i\eta''_w = (\cos \varphi_w) / \hat{n}_w = \xi_w / \hat{\varepsilon}_w$

wobei η = Komplexer Brechungsindex für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht

Die einfachste Beschreibung der Reflexion ist nach dem klassischen Reflexionsgesetz gegeben. Betrachten wir den Fall einer Reflexion an einer Grenzschicht zweier planarer paralleler Schichten. (Abbildung 15)

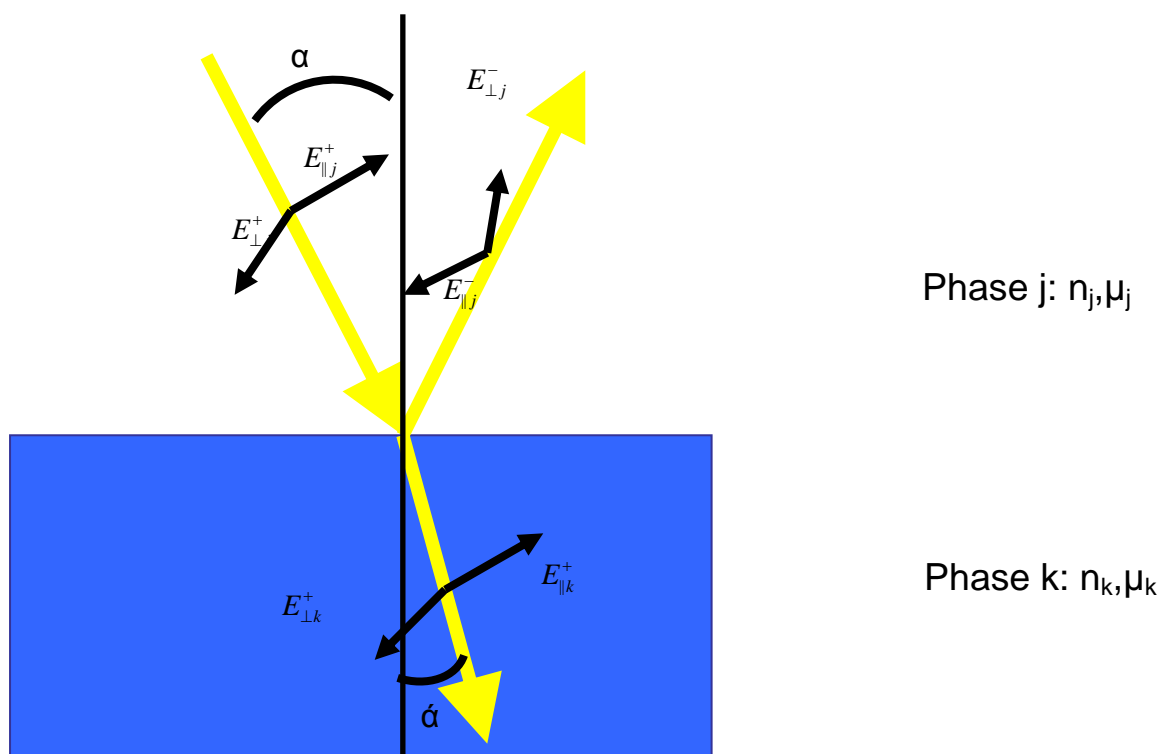


Abbildung 15: Reflexion an einer Grenzschicht zweier planarer paralleler Schichten

Der Reflexionsgrad ergibt sich aus den Fresnelschen Gleichungen für die Reflexion des in der Praxis häufigen Spezialfalls für nicht magnetische Materialien mit $\mu=1$

Formel 16:
$$r_{\parallel j,k} = \frac{E_{\parallel j}^{0-}}{E_{\parallel j}^{0+}} = \frac{n_k \cos \alpha - n_j \cos \alpha'}{n_k \cos \alpha + n_j \cos \alpha'}$$

Formel 17:
$$r_{\perp j,k} = \frac{E_{\perp j}^{0-}}{E_{\perp j}^{0+}} = \frac{n_j \cos \alpha - n_k \cos \alpha'}{n_j \cos \alpha + n_k \cos \alpha'}$$

wobei: r_{\parallel}, r_{\perp} = Reflexionsgrad (parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht)

n_{\perp}, n_{\parallel} = Komplexer Brechungsindex (senkrecht oder parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht)

Für senkrechten Einfall $\alpha=0$ vereinfachen sich diese Gleichungen weiter zu:

Formel 18:
$$r_{\perp j,k} = |r_{\perp jk}| = \frac{E_{\perp j}^{0-}}{E_{\perp j}^{0+}} = \frac{n_j - n_k}{n_j + n_k}$$

Formel 19:
$$r_{\parallel j,k} = |r_{\parallel jk}| = \frac{E_{\parallel j}^{0-}}{E_{\parallel j}^{0+}} = \frac{n_k - n_j}{n_k + n_j}$$

Für senkrechten Einfall gilt also:

Formel 20:
$$r_{\perp j,k} = -r_{\parallel j,k}$$

Die Reflektivität R der Phasengrenze ist nun durch das Quadrat der komplexen Amplitudenkoeffizienten gegeben:

Formel 21:
$$R_{v,j,k} = r_{vj,k} r_{vj,k}^* = |r_{vj,k}|^2$$

mit $v = \perp, \parallel$, r^* = Komplex konjugierter Koeffizient

Analog für den Fall mit 2 Phasen kann man nun den Fall eines 3 Phasensystem mit den Phasen j (Umgebung), k (Film), l (Substrat) betrachten. Für den Reflexionsgrad ergibt sich:

Formel 22:
$$r_{j,k,l} = \frac{E_{vj}^{0-}}{E_{vj}^{0+}} = \frac{r_{v,j,k} + r_{v,k,l} e^{2i\beta}}{1 + r_{v,j,k} r_{v,k,l} e^{2i\beta}}$$

mit $\beta = 2\pi\xi_k d / \lambda$ wobei d = Schichtdicke λ = Wellenlänge des Lichts

und damit:

Formel 23:
$$R_{v,j,k,l} = r_{v,j,k,l} r_{v,j,k,l}^* = |r_{v,j,k,l}|^2$$

In linearer Näherung sind die Reflexionskoeffizienten des unbeschichteten Substrates mit dem des beschichteten Substrates in erster Ordnung wie folgt verbunden. Dieses gilt für sehr kleine Schichtdicken mit $d \ll \lambda$.

Formel 24:
$$r_{\perp,j,k,l} = r_{\perp,j,l} \left(1 + i \frac{4\pi d \xi_j}{\lambda} \frac{\xi_k^2 - \xi_l^2}{\xi_j^2 - \xi_l^2} \right)$$

Formel 25:
$$r_{\parallel,j,k,l} = r_{\parallel,j,l} \left(1 + i \frac{4\pi d \xi_j}{\lambda} \frac{\hat{\varepsilon}_k}{\varepsilon_j} \frac{\eta_k^2 - \eta_l^2}{\eta_j^2 - \eta_l^2} \right)$$

In der Praxis ist es oft schwierig, die absoluten Reflektivitäten einer Oberfläche direkt zu messen. Es treten verschiedene Intensitätsverluste durch zum Beispiel Reflexion an den Fenstern, diffuse Absorption oder Brechungseffekte auf. Da diese Energieverluste aber in einem definierten Probenaufbau während der Messung konstant bleiben, ist es sinnvoll die Änderung der Gesamtreflexion ($R_{j,k,l} - R_{j,l} / R_{j,k,l}$) zu betrachten. Diese ist leicht zu messen.

Formel 26:

$$\left[\frac{\Delta R}{R} \right]_{\perp} = \frac{R_{\perp,n,k,l}}{R_{\perp,n,l}} - 1 = - \frac{8\pi d n_j \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\xi_k^2 - \xi_l^2}{\xi_j^2 - \xi_l^2} \right) = - \frac{8\pi d n_j \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_k - \hat{\varepsilon}_l}{\varepsilon_j - \hat{\varepsilon}_l} \right)$$

Formel 27:

$$\left[\frac{\Delta R}{R} \right]_{\parallel} = \frac{R_{\parallel,n,k,l}}{R_{\parallel,n,l}} - 1 = - \frac{8\pi d n_j \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_k}{\varepsilon_j} \frac{\eta_k^2 - \eta_l^2}{\eta_j^2 - \eta_l^2} \right) = - \frac{8\pi d n_j \cos \varphi}{\lambda} \operatorname{Im} \left(\frac{\hat{\varepsilon}_k - \hat{\varepsilon}_l}{\varepsilon_j - \hat{\varepsilon}_l} \frac{1 - \varepsilon_j (1/\hat{\varepsilon}_k + 1/\hat{\varepsilon}_l) \sin^2 \varphi}{1 - \varepsilon_j (1/\varepsilon_j + 1/\hat{\varepsilon}_l) \sin^2 \varphi} \right)$$

Es treten auch bei dieser vereinfachten Beziehung noch sehr viele optische Parameter auf, die es schwer machen die Beiträge der Substrat- und Dünnschichtabsorption zu quantifizieren.

Hier sollen nun zwei Grenzfälle unterschieden werden.

Fall:1 stark reflektierendes Substrat:

Es gilt: $\hat{\varepsilon}_1 > \hat{\varepsilon}_k$

Die Änderung der Reflexion kann aufgrund der Energieerhaltung nur durch die Absorption im Dünnschicht oder durch die Absorption des Substrates hervorgerufen werden:

Formel 28: $-\Delta R_v = A_{v,k} + \Delta A_{v,l}$

Simuliert man nun dieses Verhalten für einen dünnen stark absorbierenden Film werden zwei Dinge deutlich. Für kleine Winkel ist die Polarisation des einfallenden Lichts nicht mehr entscheidend für das Reflexionsverhalten und der Einfluss des Substrates wird minimal.

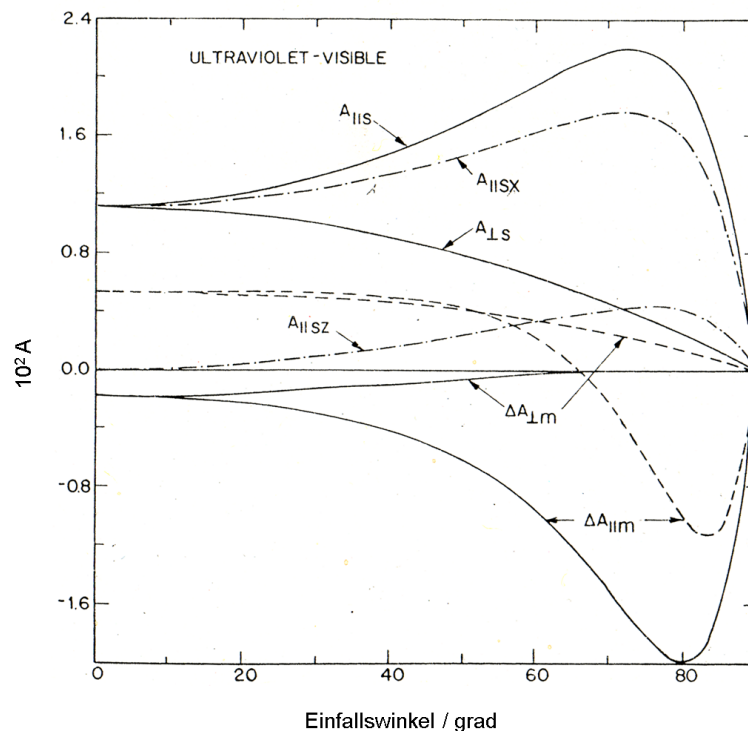


Abbildung 16: Einfallswinkelsabhängige Änderungen der Oberflächen- (s) und Substratabsorptionskomponenten (m) bei Aufbringung eines stark absorbierenden (—) oder transparenten Films(---) auf die Oberfläche eines mittelgradig reflektierenden Substrates. (aus⁷¹)

Also gilt für kleine Winkel:

Formel 29: $A_{v,k} := A_k$

Formel 30: $\Delta A_{v,l}$ minimal

Es wird deutlich, dass die Änderung der gerichteten Reflexion eines Substrates durch Aufbringung eines dünnen Films für den Spezialfall eines sehr kleinen Lichteinfallswinkels α und einer geringen Filmdicke d praktisch nur von den Absorptionseigenschaften des aufgetragenen Films abhängen. Diese Reflexionsspektren entsprechen den Absorptionsspektren gemessen in Transmission⁷¹.

Fall 2: Schwach reflektierendes Substrat

Es gilt:

$$\hat{\varepsilon}_1 < \hat{\varepsilon}_k$$

Hierzu kommen wir noch mal auf die Formel 27 zurück:

Die Reflektivitäten hängen direkt von den optischen Konstanten der verwendeten Materialien ab. Im Gegensatz zu Fall 1, wo das Aufbringen eines dünnen Filmes durch Absorption direkt zu einer Erniedrigung der Reflexion führt, ist in diesem Fall eine Erhöhung der Reflexion die Folge. Somit tritt ein Vorzeichenwechsel im Imaginärteil auf. Die Reflexion erhöht sich.

Mit Phthalocyaninen beschichtetes Silizium ist hinsichtlich dieser Fallunterscheidung ein Spezialfall. In dem Bereich unter 500nm ist Silizium ein starker Reflektor, also gilt Fall 1. Im Bereich über 500nm ist Silizium ein schwacher Reflektor und damit gilt Fall 2.

2.3.3 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein zerstörungsfreies und stark oberflächenempfindliches Verfahren. Man kann die optischen Konstanten, die Schichtdicke dünner Filme und die Rauigkeit bestimmen.

Bei diesem Verfahren bestimmt man die Änderung des Polarisationszustands von Licht bei Reflexion (oder Transmission) an einer Probe. In der Regel wird linear oder zirkular polarisiertes Licht verwendet, welches nach der Reflexion im Allgemeinen elliptisch polarisiert ist, woraus sich auch der Name Ellipsometrie ableitet.

1. linearly polarized light ...

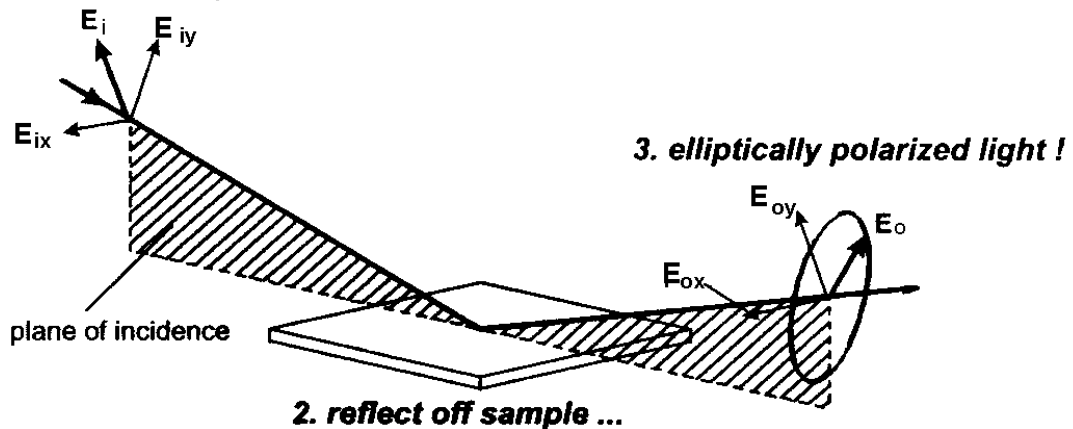


Abbildung 17: Prinzip der ellipsometrischen Messung⁷²

Eine Welle muss durch zwei Parameter spezifiziert sein, wie Phase und Polarisation. Da normalerweise diese beiden orthogonalen Feldkomponenten durch Wechselwirkung mit der Probe verändert werden, ergeben sich aus einem Ellipsometrie-Experiment zwei unabhängige Parameter: die relative Phasenverschiebung Δ und die der Polarisationswinkel Ψ . Aus diesen Änderungen kann man nun mit Hilfe geeigneter Modelle Aussagen über die physikalischen Eigenschaften der Probe treffen.

Die Änderung des Polarisationszustands kann im einfachsten Fall durch das komplexe Verhältnis ρ der Fresnel-Reflexionskoeffizienten r_{\perp} für Licht, das senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist und r_{\parallel} für Licht, das parallel zur Einfallsebene polarisiert ist, beschrieben werden. Diese Koeffizienten sind das Verhältnis zwischen einfallender und reflektierter Amplitude. Sie hängen wie folgt direkt von Ψ und Δ ab (Abbildung 18).

Formel 31:

$$\rho = \frac{r_{\parallel}}{r_{\perp}} = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

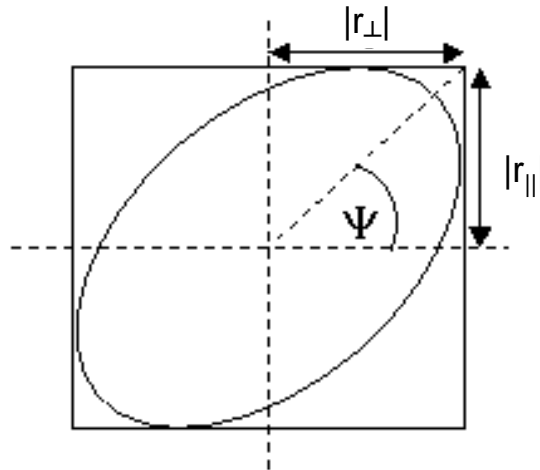


Abbildung 18: Elliptisch polarisiertes Licht mit parallelem und senkrechtem Anteil

Bei der „Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry“ (VASE) kann man das komplexe Verhältnis (ρ) als eine Funktion der Wellenlänge und des Einfallswinkels des Lichtes (ϕ) messen. Hat man nun eine geeignete Menge an Messdaten bei unterschiedlichen Winkeln, bei unterschiedlichen Wellenlängen, für die einzelnen Lagen des Mehrschichtsystems. (z.B. Substrat ohne Pc und unterschiedliche Filmdicken von Pc auf dem Substrat) bestimmt, kann man durch geeignete Modelle die erhaltenen Messdaten fitten und daraus die optischen Konstanten wie Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten extrahieren⁷².

Ein häufig benutztes Verfahren zur Bestimmung von Schichtdicken transparenter Schichten ist das Cauchy Modell. Hierbei wird die Schichtdicke in einem nicht absorbierenden Wellenlängenbereich der zu untersuchenden Schicht aus den Gangunterschieden des reflektierenden Lichtes bestimmt. Die durch das Ellipsometer fein messbaren Phasenverschiebungen hängen nur von der Schichtdicke und dem Brechungsindex des Dünnschichtes ab. Bei unbekannten Materialien werden diese Parameter solange variiert, bis die simulierten mit den gemessenen Spektren übereinstimmen. Dieses Verfahren ist nicht geeignet für Materialien, die oberhalb der optischen Bandlücke absorbieren. Hier hat sich das Oszillator-Modell bewährt, bei dem der zu untersuchende Halbleiter als Summe verschiedener Oszillatoren beschrieben wird, die für unabhängige Dipolübergänge von Anregungszuständen eine gute Näherung sind.⁷³

2.4. Leitfähigkeits- und Fotoleitfähigkeitsmessungen

Halbleiter zeichnen sich durch Fotoleitfähigkeit aus. Das ist das Vermögen elektrische Ströme bei Belichtung deutlich besser zu leiten als bei Dunkelheit.

Der spezifische Widerstand ρ ist definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen dem Elektrischem Feld E und der Stromdichte J :

Formel 32:

$$E = \rho J$$

Der reziproke Wert von ρ ist nun die spezifische Leitfähigkeit σ :

Formel 33:

$$J = \sigma E$$

Für intrinsische Halbleiter gilt:

Formel 34:

$$\sigma = q (\mu_n n + \mu_p p)$$

wobei e : Elementarladung
 μ_n : Elektronenbeweglichkeit
 μ_p : Lochbeweglichkeit
 n : Elektronenkonzentration
 p : Lochkonzentration

Die elektrische Leitfähigkeit in Halbleitern ist prinzipiell durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Generation und Rekombination von Ladungsträgern charakterisiert. Sowohl thermisch als auch optisch aktivierte Ladungsträger sind nur eine bestimmte Zeit am Stromfluss beteiligt. Bei Belichtung erhöhen sich sowohl die Anzahl der thermisch aktivierten, als auch der optisch aktivierten Ladungsträger, da mit einer Belichtung immer auch eine Aufheizung der Probe einhergeht. Im Folgenden wird nun eine konstante Temperatur der Probe vorausgesetzt, was durch eine längere Belichtung und damit thermische Gleichgewichtseinstellung gewährleistet werden kann. Durch Absorption von Photonen erhöht sich nun die Ladungsträgerkonzentration. Dabei werden Elektronen angeregt und in das Leitungsband überführt. Vergleiche hierzu auch Kapitel 2.1.2. Silizium.

Die Ladungsträgerkonzentration bei Belichtung setzt sich nun bei konstanter Temperatur aus den thermisch aktivierten Gleichgewichtsladungsträgern und den optisch aktivierten Überschussladungsträgern zusammen.

Formel 35:

$$\sigma = q (\mu_n (n_t + n_o) + \mu_p (p_t + p_o)) \text{ wobei}$$

n_t : Elektronenkonzentration thermisch
 p_t : Lochkonzentration thermisch
 n_o : Elektronenkonzentration optisch
 p_o : Lochkonzentration optisch

Für Gleichgewichtsexperimente gilt:

Formel 36:

$$\frac{\delta p}{\delta t} = 0$$

Formel 37:

$$\frac{\delta n}{\delta t} = 0$$

Das heißt, es werden genauso viele Ladungsträger generiert wie rekombinieren. Die Ladungsträgerkonzentration ist während der Messung konstant.

Dieses wird in der Praxis erreicht, indem die Probe mit einem konstanten Photonenfluss ausreichend lange belichtet wird. So befinden sich nicht nur die thermisch, sondern auch die optisch aktivierten Ladungsträger im Gleichgewicht. Eine Leitfähigkeitserhöhung ist nun direkt auf eine Erhöhung der optisch aktivierten Ladungsträger zurückzuführen.

2.5. Fotoelektronenspektroskopie

Die Fotoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren fotoelektrischen Effekt. Dieser zuerst von Hertz und Hallwachs 1887 genauer beschriebene Effekt beschreibt die Tatsache, dass Metalle bei Bestrahlung mit energiereichem Licht Elektronen emittieren. Einsteins Erklärungen⁶² dazu führten zum Nobelpreis 1921. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons hängt dabei von der Anregungsenergie, also der Frequenz des eingestrahnten Lichts ($h\nu$), der Bindungsenergie (E_B) und der Austrittsarbeit (φ_P) der Probe ab.

Formel 38: $E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \varphi_P$

Die Fotoelektronenspektroskopie nutzt nun diesen Effekt aus, indem eine Probe mit monochromatischer Strahlung angeregt wird und die kinetische Energie der Fotoelektronen bestimmt wird. Man unterscheidet dabei je nach Energie der Anregungsstrahlung zwischen Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie

(XPS). Die Anregungsenergien sind bei der UPS kleiner als 50eV und bei der XPS größer als 100eV bis zu 20000eV. Der größte Unterschied dieser beiden Methoden liegt in der Art der emittierten Elektronen. Durch XPS können auch Rumpfelektronen aus tieferen Energieniveaus emittiert werden, wobei durch UPS meist nur Valenzzustände angeregt werden. (Abbildung 19: Schematische Darstellung einer XPS-Messung eines Metalls).

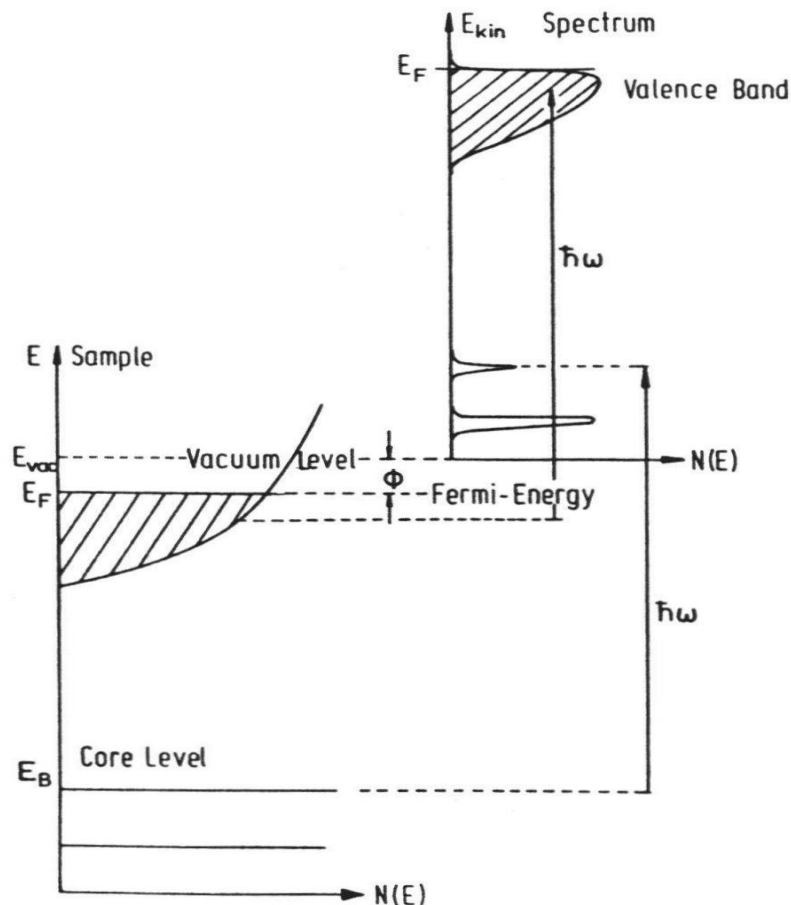


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer XPS-Messung eines Metalls⁷⁴

Prinzipielle Unterschiede gibt es bei der Vermessung von Festkörpern und einzelnen Molekülen. Während man bei der Vermessung von Festkörpern zwischen Elektronen aus Valenzband und Rumpfniveaus unterscheidet, können bei der Vermessung einzelner Moleküle die unterschiedlichen besetzten Energieniveaus unterschieden werden. (Abbildung 20)

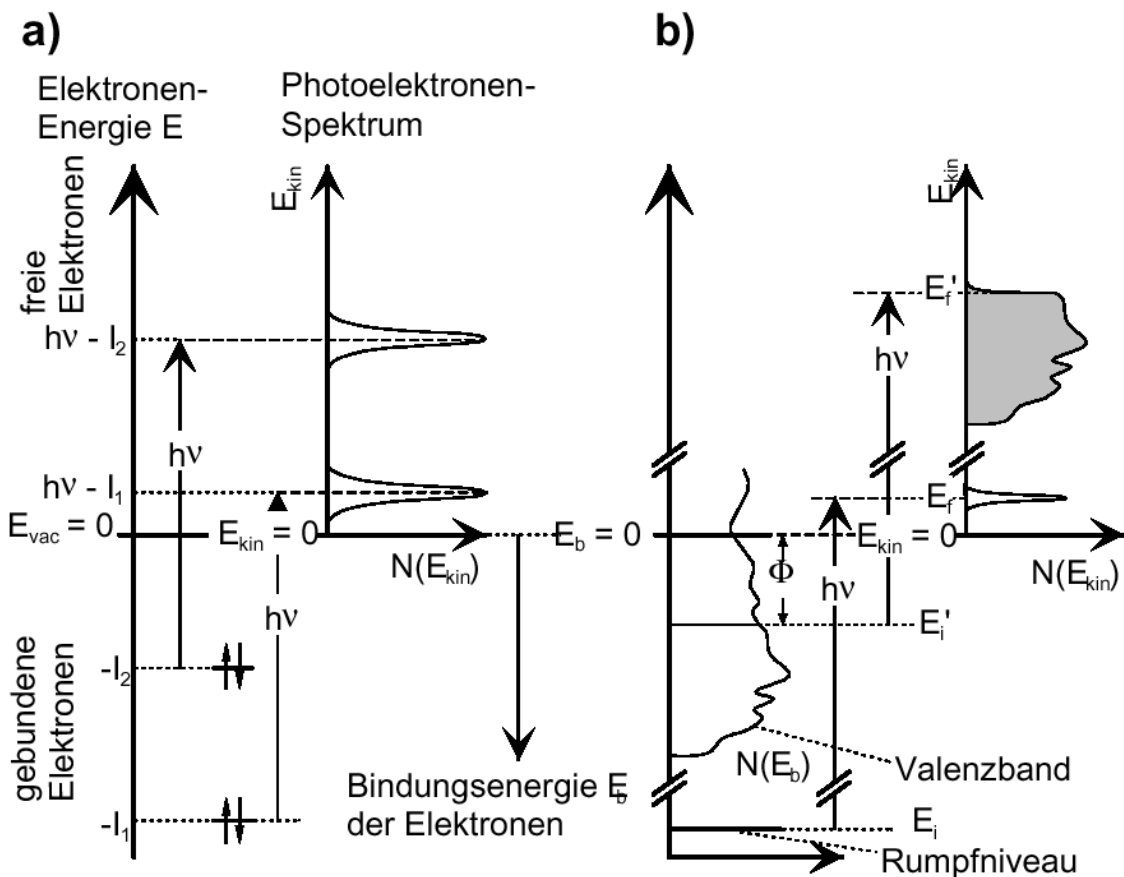


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Unterschiede der Photoelektronenspektroskopie von Einzelmolekülen (a) und Festkörpern (b)⁷⁴

Zum Verständnis der hier gemachten Messungen sollen drei Messungen detaillierter beschrieben werden.

a) Photoelektronenspektroskopie von Silizium:

Silizium ist ein Halbleiter. Durch Photoelektronenspektroskopie wird anders als bei Metallen als energiereichster Zustand nicht das Fermi-niveau E_F sondern die Valenzbandkante detektiert.

b) Photoelektronenspektroskopie von Phthalocyaninen

Phthalocyanine sind einzelne Moleküle. Es können also die einzelnen Energieniveaus detektiert werden. Dieses ist in der Praxis allerdings nur in der Gasphase möglich.⁷⁵

Detektiert man Phthalocyanine als Film sind die einzelnen Energieniveaus nicht auflösbar, so dass die energiereichsten Elektronen in einer Valenzbandstruktur dargestellt werden. Die Rumpfelektronen sind aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung detektierbar. So zeigen die C1s Niveaus der einzelnen Kohlenstoffatome unterschiedliche Verschiebungen, je nach Art der benachbarten Atome.

c) Kombination aus Silizium und Phthalocyanin

Misst man nun dünne Filme von Phthalocyaninen auf Silizium, kann man direkt die Lage des Phthalocyanin – HOMO Niveaus relativ zum Silizium messen, da beide in einer Messung zugänglich sind. Die Wechselwirkungen zwischen Silizium und Phthalocyanin werden deutlich durch die Betrachtung der Rumpfniveaus der einzelnen Atome. Man beginnt mit reinem Silizium und bestimmt z.B. die Lage des 2p-Niveaus des Siliziums. Diese Messung wiederholt man bei einer dünnen Belegung mit Phthalocyanin. Tritt jetzt eine Verschiebung des 2p-Niveaus auf, besteht eine Wechselwirkung zwischen den 2 Substanzen. Aus der Art der Verschiebung kann man die Wechselwirkung der beiden Substanzen genauer beschreiben. Erhöht sich die kinetische Energie der austretenden 2p Elektronen des Siliziums ist Elektronendichte vom Pc auf das Silizium übertragen worden. Erniedrigt sich die Energie ist die Elektronendichte im Pc erhöht. Nun wiederholt man diese Betrachtungen auch für die Stickstoffatome und Kohlenstoffatome des Phthalocyanins. Dabei dient ein dicker Film des Pcs als Referenz. Die Verschiebung der Energieniveaus wird nun bei dünner Bedeckung des Siliziums durch Pc gemessen. Vergleiche dazu auch⁷⁶.

2.6. Rasterkraftmikroskopie (Atomic-Force-Microscopy, AFM)

Eine gute Methode, Informationen über die Struktur bzw. Morphologie von Oberflächen zu erhalten, ist die Rasterkraftmikroskopie. Mit dem AFM kann man ein Höhenprofil der Oberfläche erstellen und neben der Rauigkeit Strukturen bis in den atomaren Bereich sichtbar machen.

Das Rasterkraftmikroskop besteht aus einem optischen Block, welcher sich aus einer Laserdiode, Spiegeln und einem Photodetektor zusammensetzt. Hierauf ist der Cantileverhalter angebracht mit der Spitze direkt über der Probe. Zum Abscannen der Probe dient ein Piezoscanner, der entweder die Probe oder den Meßkopf in x- und y-Richtung bewegt. Ein anderer Piezo sorgt dafür, daß der Cantilever in z-Richtung bewegt wird(vgl. Abbildung 21).⁷⁷

Es gibt bei einem AFM zwei wichtige Meßarten, den Contact Mode und den Resonant Mode. Hier wird nur auf den Resonant Mode eingegangen, da nur dieser bei den folgenden Messungen verwendet wurde.

Bei diesem Modus oszilliert die Spitze vertikal in ihrer Resonanzfrequenz. Wenn sich nun die oszillierende Spitze der Probe nähert, kommt es zu einer Wechselwirkung (van-der-Vaals) mit der Probe.

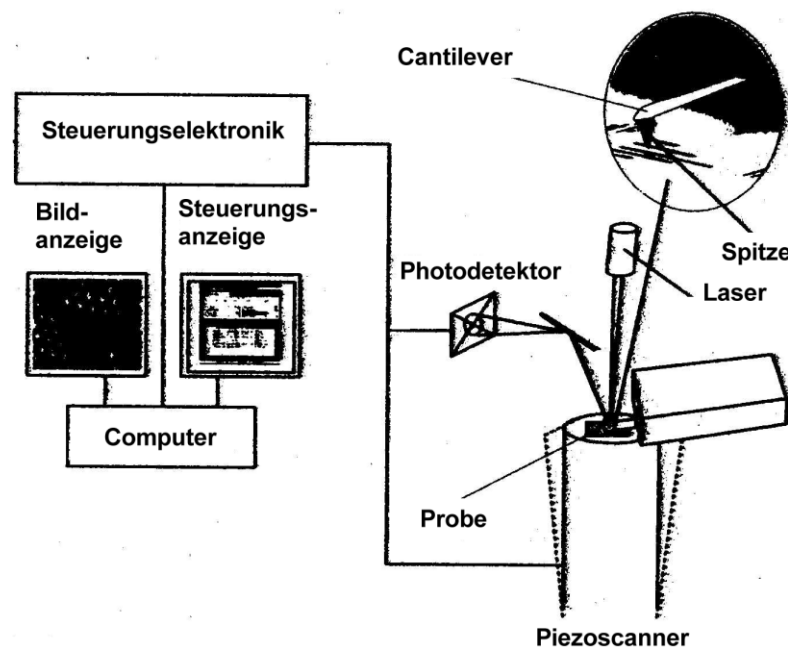


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines AFM⁷⁷

Diese wirkt zunächst anziehend. Bei weiterer Annäherung durchläuft diese Anziehung ein Maximum, fällt dann schnell ab, was ab einem bestimmten Abstand zu einer abstoßenden Wechselwirkung führt, die dann weiter ansteigt. Diese abstoßende Wechselwirkung führt zu einer Verringerung der Amplitude der schwingenden Spitze, was mittels des Lasers und der Photodioden bestimmt werden kann. Dieser Abfall der Amplitude wird als Information (Feedback) genutzt, um den Tip über die Probe zu führen. Die Spitze wird also bei konstanter Abstoßung (Amplitude) geführt, woraus sich dann ein Höhenprofil der Oberfläche ergibt. Im Resonant Mode kommt es nur zwischenzeitlich zu einem Kontakt mit der Oberfläche. So wird die laterale Kraft stark reduziert und durch den sehr kurzen Kontakt zur Probe werden inelastische Deformationen der Oberfläche minimiert. Dies ist der entscheidende Vorteil dieser Messart gegenüber dem Contact Mode, was sich vor allem bei weichen leicht deformierbaren Oberflächen auswirkt.

3. Durchführung der Experimente

3.1. Materialien und Substrate

3.1.1. Organische Halbleiter

Die in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleiter wurden in der Gruppe von Professor Wöhrle an der Universität Bremen synthetisiert und durch Zonensublimation gereinigt. Allgemeine Synthesevorschriften sind kurz in Kapitel (2.1.2. Phthalocyanine) dargestellt.

Materialien:

- a) Zinkphthalocyanin (PcZn),
- b) Tetrafluorzinkphthalocyanin, (F₄PcZn)
- Isomerengemisch Substituenden an 2 bzw. 3 Position
- c) 2,2',2'',2'''3,3',3'',3''' Octafluorzinkphthalocyanine (F₈PcZn),
- d) Hexadecafluorophthalocyanin (F₁₆PcZn)
- e) Zinktetraphenylporphyrin. (ZnTPP)

Die Grundgerüste sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Nummern geben dabei die durch Fluor substituierten Wasserstoffatome wieder.

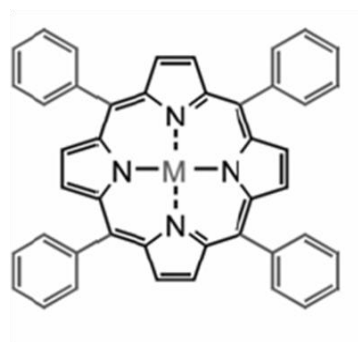
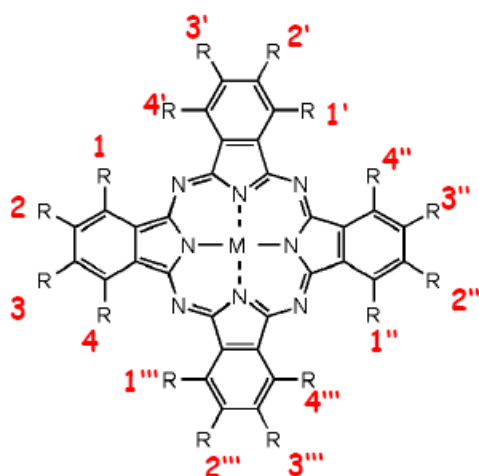


Abbildung 22: Grundgerüst der Phthalocyanine mit Numerierung der substituierten Wasserstoffatome (R) links und der Tetraphenylporphyrine rechts

3.1.2 Substrate

In dieser Arbeit wurden verschiedene Substrate verwendet, auf denen das Wachstum der organischen Halbleiter untersucht wurde.

Glas:

Die Messungen auf Glas wurden auf Objektträgern der Firma Menzel durchgeführt.

Die Glassubstrate wurden vor der Verwendung mit Aceton (Rotipuran > 99,8% Roth) gereinigt und danach in Aceton gelagert.

Siliziumwafer:

Messungen auf Siliziumwafern wurden auf undotierten Siliziumwafern (Wacker-Chemie, 111-Orientierung) durchgeführt.

Für die Fotoleitfähigkeitsmessungen und reflexionsspektroskopischen Untersuchungen wurden die Siliziumwafer mit einem Glasschneider der Firma geritzt und anschließend über eine Metallkante in ca. $1\text{-}2\text{cm}^2$ große Stücke gebrochen. Die Bruchstücke wurden mit Druckluft (ölfrei) von eventuell vorhandenen Siliziumsplintern befreit. Es folgte ein Spülen mit Aceton. Eine Lagerung fand auch in Aceton statt. Die Proben für die Ellipsometrie wurden genauso behandelt, waren aber deutlich größer.

Für die Fotoleitfähigkeitsmessungen auf den Wafern wurde anschließend der natürliche Oxidfilm entfernt. Es wurde ein Rezept verwendet,⁷⁸ das in Abbildung 23 dargestellt ist. Die Siliziumprobe wurde 10 min im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. (1) Anschließend wurde das Aceton durch hochreines Wasser ($0,5\mu\text{S}/\text{cm}$) entfernt. (2) Eventuell anhaftende organische Stoffe werden nun durch 10 min Kochen in einer Mischung aus 100ml Wasser, 25ml Salzsäure (37%, Honeywell, semiconductor grade) und 25ml Wasserstoffperoxidlösung (40%, Honeywell, semiconductor grade) oxidiert (3) und durch erneutes Spülen mit hochreinem Wasser entfernt. Ab hier wurde die Probe nur noch mit einer PE Pinzette berührt. (4) Die saubere Oxidschicht wird nun durch einminütiges Ätzen in 5%iger Flusssäurelösung (Honeywell, semiconductor grade) entfernt. Das Ätzen fand bei Raumtemperatur in einem Teflonbecherglas statt. Anschließend wird in sauerstofffreier 40%iger NH_4F -Lösung (Honeywell, semiconductor grade) weitergeätzt. Der Sauerstoff wurde durch eine vorangehende 20 min Durchleitung von Stickstoff vollständig mit einem Teflonschlauch entfernt. Es bleibt eine wasserstoffterminierte Siliziumoberfläche.⁷⁹ Diese wurde durch Spülen mit hochreinem Wasser von eventuell vorhandenem NH_4F befreit. Das Abperlen der Wassertropfen zeigte die Hydrophobie der Oberfläche an. Sofort nach der

Behandlung wurden die Proben in die Vakuumkammer verbracht und unter Vakuum gesetzt, um eine Oxidation der Oberfläche zu verhindern, bzw. zu verlangsamen.

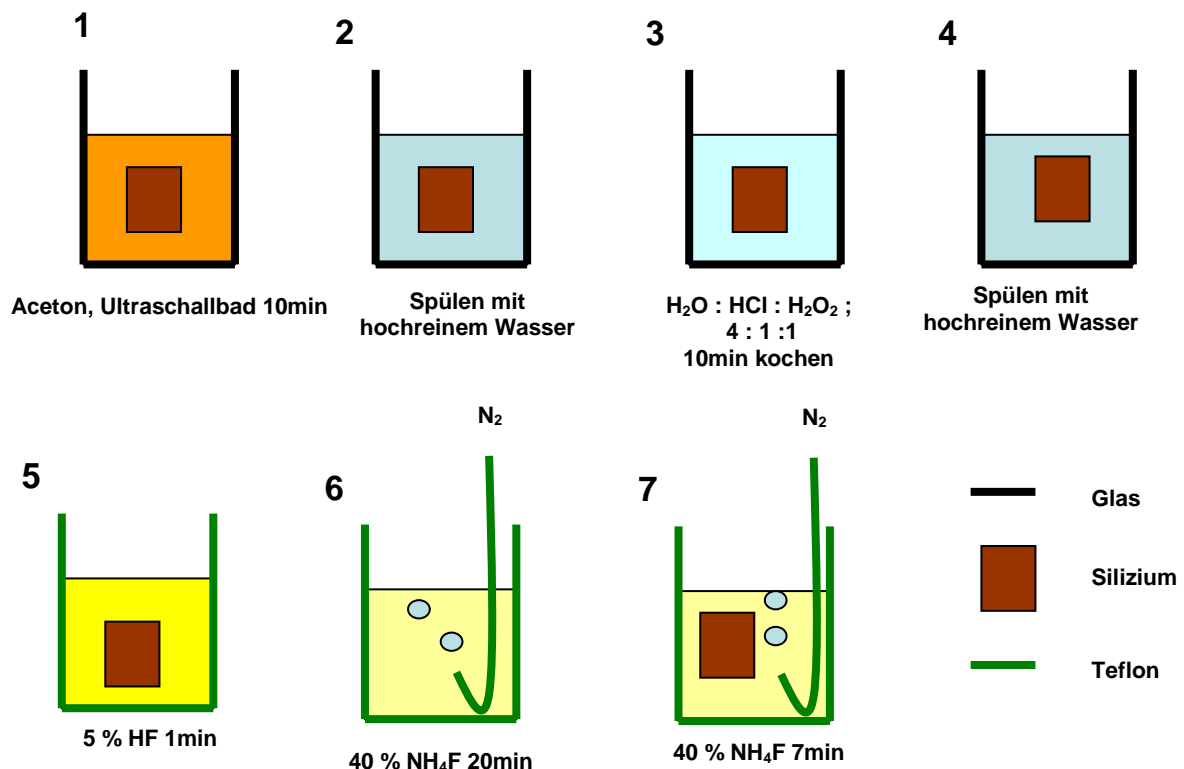


Abbildung 23: Schema der Wasserstoffterminierung von Si

Amorphe und Mikrokristalline Siliziumdünnschichten:

In dieser Arbeit wurden dünne Siliziumfilme aus der Arbeitsgruppe von Professor Jägermann von der TU Darmstadt und aus der Arbeitsgruppe von Prof. Bernd Resch (damals Forschungszentrum Jülich) verwendet. Die Substrate wurden nicht mit Lösungsmitteln behandelt.

Darmstadt:

Die Herstellung der dünnen Siliziumfilme ist detailliert in der Doktorarbeit von Ulrich Weiler dargestellt.⁷⁶

Jülich:

Es wurden dünne Filme von amorphem und mikrokristallinem Silizium auf Glas präpariert. Die Dicke der Siliziumfilme betrug 129nm für amorphes Silizium und 200nm für mikrokristallines Silizium. Die Filme wurden durch PECVD hergestellt. Der Herstellungsprozess ähnlicher Filme ist hier beschrieben.^{80,81}

Für Fotoleitfähigkeitsmessungen wurden Siliziumsubstrate schon in Jülich mit Silberkontakten versehen. (Abbildung 24)

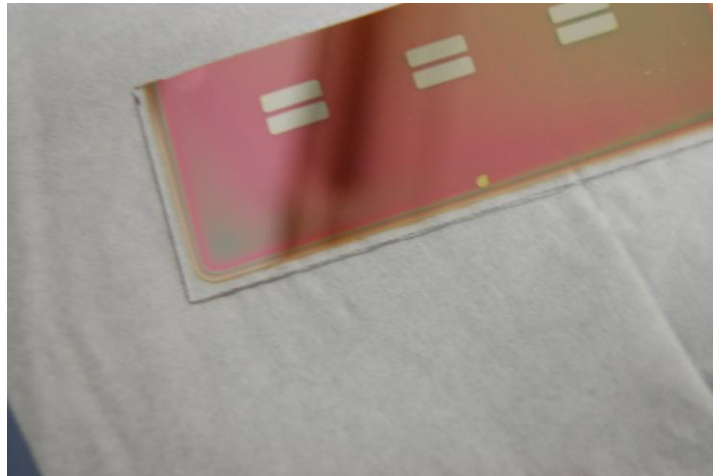


Abbildung 24: amorphes Silizium aus Jülich. Mit Silberkontakten versehen. Noch nicht vereinzelt und kontaktiert.

Kontaktierung der Siliziumsubstrate und Glassubstrate:

Die Kontaktierung der Proben erfolgte durch Silberkontakte, die entweder aufgesputtert wurden, oder mit Leitsilber aufgetragen wurden. Das Aufputtern erfolgte durch eine Leybold Heraeus Z400 Sputteranlage. Als Maske diente ein 60µm dicker, gespannter Kupferdraht, so dass ein 40µm langes Gap zwischen den Silberkontakten entstand. Der gespannte Draht wurde durch eine runde Scheibe mit einem Innendurchmesser von 1cm abgedeckt, so dass das Gap eine Breite von 1cm erhielt. Auf diese Kontakte wurden durch Leitsilber Kupferdrähte befestigt, die dann zu den Messgeräten führten.

Die Leitsilberkontakte wurden durch einen kleinen Pinsel auf das Substrat aufgebracht. Dann wurden auch hier kleine Kupferdrähte befestigt. Diese Methode ist sehr schnell. Leider können keine so kleinen Abstände zwischen den Kontakten erreicht werden. Die Abstände waren ca. 1mm. Die Breite des Gaps betrug auch 1cm.

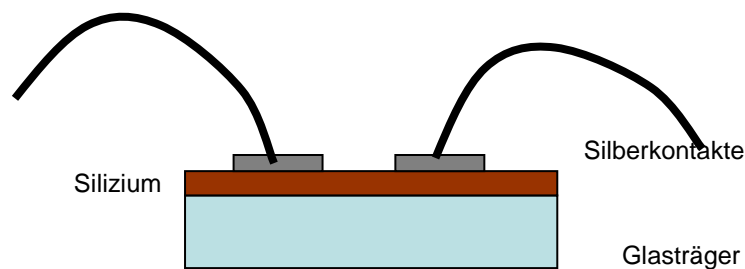


Abbildung 25: Kontaktierung der Siliziumsubstrate (hier als Beispiel amorphes Silizium auf Glas)

Polyimidfilme:

Für optische Messungen wurden Polyimidfilme in der Arbeitsgruppe von Prof. D. Wöhrle an der Universität Bremen durch Dr. Wilfried Michaelis hergestellt. Die Glassubstrate wurden mit Aceton gereinigt und anschließend wurde eine 10,5 %ige Lösung von Poly-(biphenyl-3,3',4,4'-tetracarbonsäuredianhydrid-co-1,4-phenylendiamin) in 1-methyl-pyrrolidon auf das Substrat aufgebracht. Nach 40 sekündigem Abschleudern der überschüssigen Polymerlösung bei 300 Umdrehungen pro Minute wurde das Substrat weitere 99 Sekunden bei 3000 Umdrehungen geschleudert bis ein gleichmäßiger Film sich gebildet hatte. Dieser Film wurde bei 50° C für 1 h ausgehärtet. Eine weitere Reinigung fand nicht statt.

3.2. Vakuumkammern zur Präparation dünner Halbleiterfilme

Es wurden in dieser Arbeit drei unterschiedliche Vakuumkammern zur Präparation dünner Halbleiterfilme verwendet. Diese werden im Folgenden einzeln betrachtet.

3.2.1. Kammer 1: Kammer zur Beschichtung großer Proben und für die Reflexionsspektroskopie bei 45° Einfallswinkel

Diese Kammer stand bereits zur Präparation dünner Halbleiterfilme in der Arbeitsgruppe zur Verfügung. Sie besteht im Wesentlichen aus einer zylindrischen Kammer (Abbildung 26). Vakuum wird in dieser Kammer durch eine Kombination aus einer Varian SD-40 Drehschieberpumpe und einer Varian V250 Turbopumpe erzeugt.



Abbildung 26: Kammer 1 (Hier mit Probenkopf zur Koverdampfung)

Das Substrat wird in dieser Kammer auf einen heizbaren Kupferblock (Temperatur RT bis ca. 350°C) montiert. Dazu dienen Kupferbleche, die mit kleinen Schrauben in den Kupferblock eingeschraubt werden. Zwischen den Blechen und dem Block wird die Probe eingeklemmt und damit fixiert. (Abbildung 27) Zum Aufdampfen wird eine Knudsenzelle (Eigenbau der Arbeitsgruppe) verwendet. Diese besteht aus einer Tiegelhalterung aus Markor, in der ein Loch für einen elektrisch geheizten Bornitridtiegel der Firma Kurt J. Lesker ausgeschnitten ist. Der Tiegel wird in dieser Halterung eng von einem Heizdraht umschmiegt. Als Heizdraht wurde sowohl Wolframdraht als auch später Tantaldraht verwendet. Diese Knudsenzelle ist universell in allen beschriebenen Vakuumkammern einsetzbar.

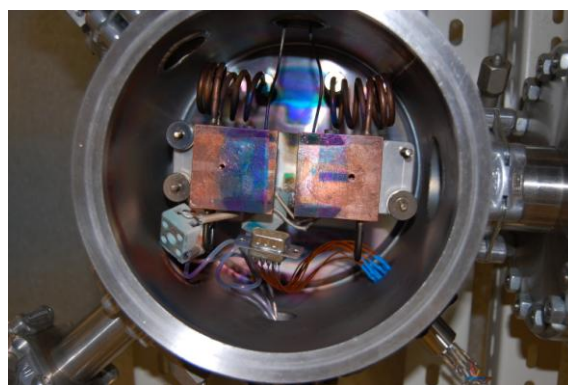


Abbildung 27: Kammer 1 von Innen. Der Probenhalter wird auf die beheizbaren Kupferblöcke montiert.

Zur Kontrolle der aufgedampften Stoffmenge dient ein Schwingquartz, der sich in der Nähe des Substrates befindet und während des Aufdampfprozesses mitbedampft wird. Mithilfe der Sauerbrey Gleichung kann aus der Frequenzänderung des Schwingquartzes die Masse des aufgetragenen Halbleiters und bei bekannter Dichte die nominale Filmdicke bestimmt werden. Zum Schutz vor Verschmutzung und zur besseren Kontrolle der Aufdampfmengen ist das Substrat durch einen drehbaren Shutter abdeckbar (Abbildung 28).

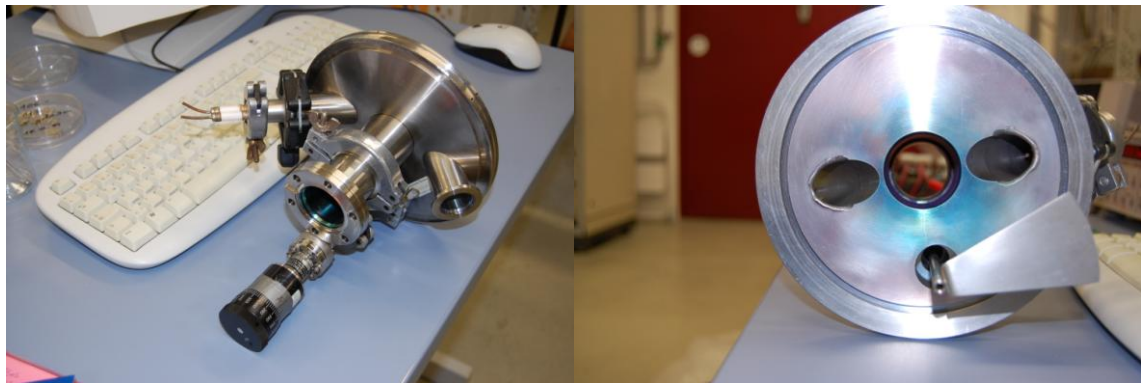


Abbildung 28: Aufdampfkopf der Kammer 1: Auf dem rechten bild ist deutlich der Shutter zu sehen. Der flansch in der Mitte ist für die Verdampfungsquelle. Die schrägen Flansche zur Spektroskopie bei 45°

Zur Messung der Reflexionsspektren wurden Quarzfenster und Halterungen für die Lichtleiter in die Kammer integriert, die es ermöglichten bei 45° Licht auf die Probe einzustrahlen und das ausfallende Licht einzufangen. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 29 dargestellt.

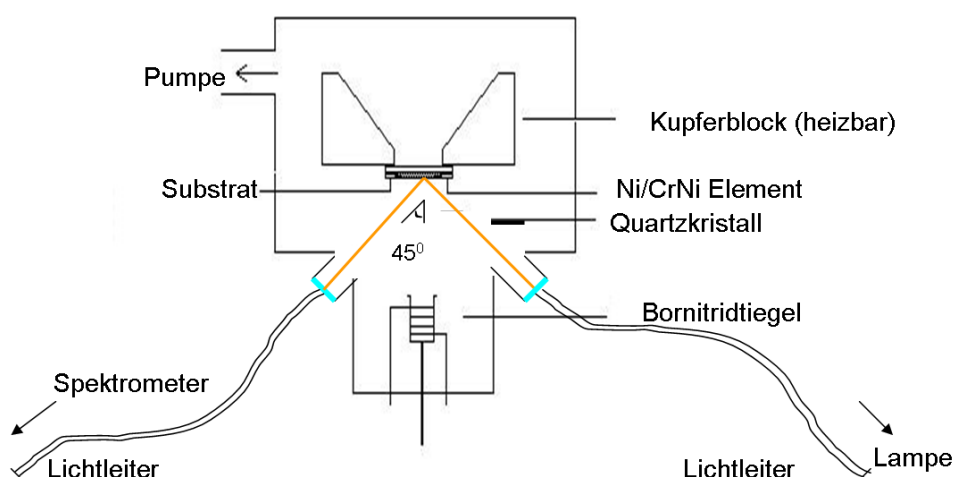


Abbildung 29 : Schematischer Aufbau der Reflexionsmessung bei 45°

Es besteht auch die Möglichkeit in dieser Kammer größere Proben zu beschichten, was es ermöglichte, bereits kontaktierte Siliziumproben mit Probenhalter in dieser Kammer zu beschichten. Der Probenhalter wird im Kapitel 3.4.3 beschrieben.

3.2.2. Kammer 2: Kammer für die in-situ Transmissionsspektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen

Für die in-situ Transmissionsspektroskopie stand eine Vakuumkammer in der Arbeitsgruppe zur Verfügung. In dieser wurde das Vakuum durch eine Kombination aus einer Membranpumpe der Firma ilmvac und einer Turbopumpe der Firma Pfeiffer Vakuum erzeugt. Der Enddruck lag bei 10^{-7} mbar.

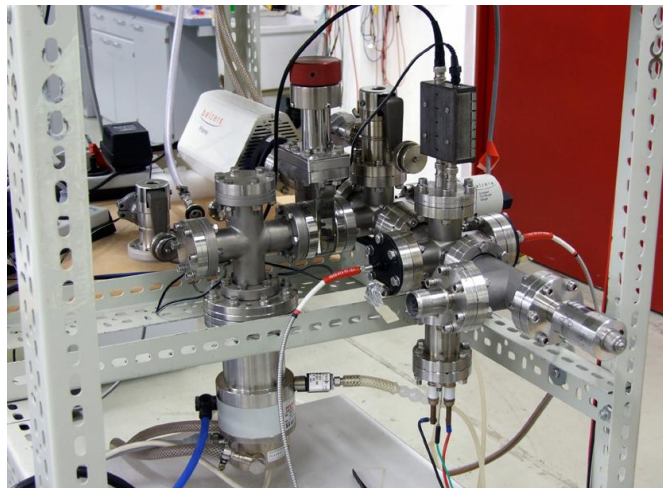


Abbildung 30: Kammer 2

Zum Verdampfen der Organischen Halbleiter diente eine oben beschriebene Knudsen Zelle. In dieser Kammer konnten mehrere Probenhalter verwendet werden. Diese sind in Abbildung 31 dargestellt. Der Probenhalter für die Optische Spektroskopie besteht aus einer drehbaren U-förmigen Markor Halterung, die auf einer Drehdurchführung der Firma Kurt. J. Lesker montiert ist. Die Probe wird mit einem weiteren U-förmigen Markorplättchen auf dem Probenhalter fixiert. In diesem Probenhalter können auch elektrische Messungen durchgeführt werden. Die Drehbarkeit des Probenhalters ermöglicht die Einkopplung des Lichtstrahls der Optischen Spektroskopie außerhalb des Molekülstrahls. Außerdem kann durch ein Drehen des Substrates eine Verschmutzung bzw. weitere Beschichtung verhindert werden.

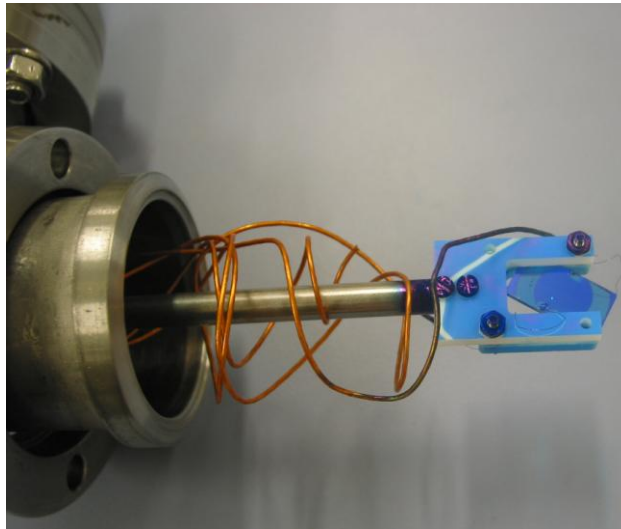


Abbildung 31: Probenhalter für Optische Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen der Kammer 2

Die Schichtdickenbestimmung erfolgt analog zur anderen Vakuumkammer durch die Frequenzänderung eines Schwingquarzes.

3.2.3. Kammer 3: Kammer für große Proben und Reflexionsmessungen bei kleinem Winkel

Für die Reflexionsmessungen bei kleinen Winkeln wurde eine neue Kammer entworfen, die die Vorteile alter Kammern übernehmen und Schwächen der anderen Kammern vermeiden sollte. Diese Kammer sollte auch für weitergehende Experimente nutzbar sein. Experimente zur Optischen Reflexionsspektroskopie ergaben einen idealen Einfallswinkel des Lichtstrahls für die Messung von 3° . Deshalb wurde der Abstand der Kollimatorlinsen der Spektroskopieeinheit zum Substrat so gewählt, dass die Linsen in diesem Winkel das Substrat belichten konnten. Aufgrund der Breite der Linsen war ein Abstand von 15 cm zum Substrat notwendig. Der relativ große Probenabstand ermöglichte es, einen großen Probenhalter zu entwerfen, der auch die Bedampfung einer kreisrunden Fläche mit einem Radius von 3cm zulässt. Der Probenhalter wurde in entsprechender Größe ausgeführt. Dazu wurde ein Kupferblock an einem 100mm großen Reduzierflansch befestigt. In den inneren Flansch wurde eine Elektrodurchführung eingesetzt, so dass direkt am Probenhalter 11 elektrische Anschlüsse für Messungen, Heizung, Kühlung und evtl. Belichtung zur Verfügung stehen. Dieser Flansch kann als Einheit ausgebaut werden. Das hat den Vorteil, dass ein Einbau und eine elektrische Kontaktierung des Substrates bequem am Arbeitstisch durchgeführt werden kann (Abbildung 32).

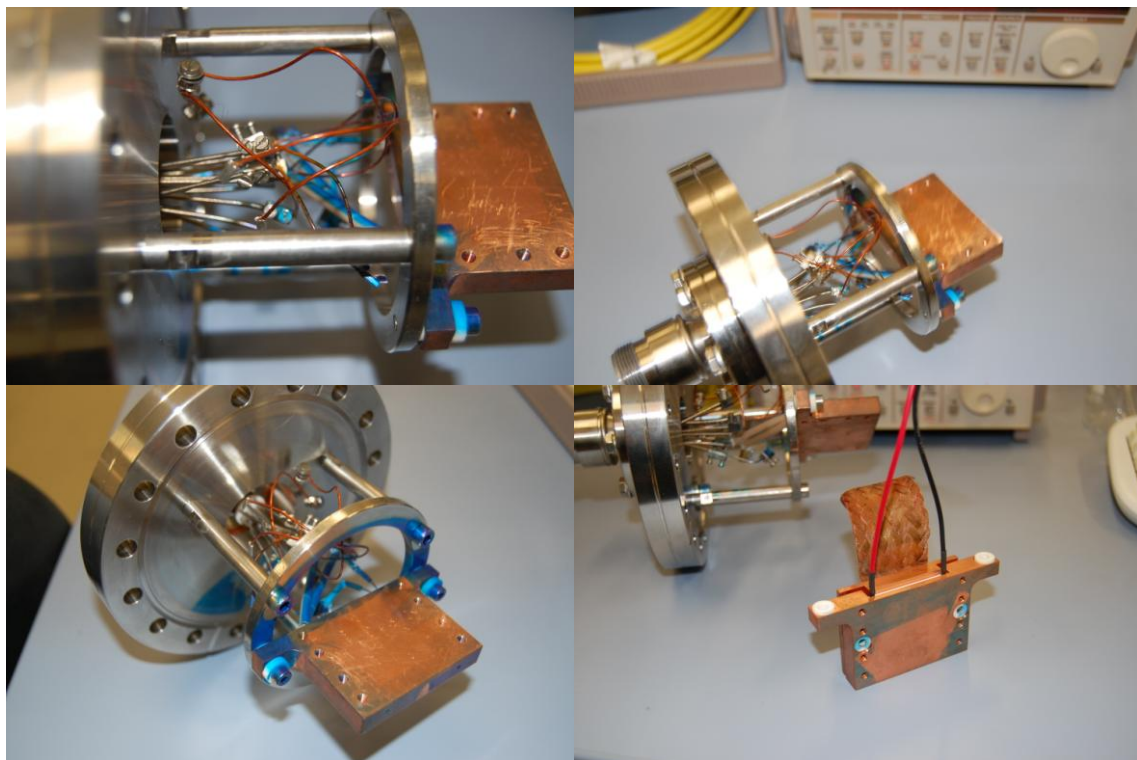


Abbildung 32: Bilder des Probenhalters (oben links:elektrische Kontaktierung, unten rechts Kühleinheit mit Peltier Element)

Das Substrat wird mit Kupferklemmen an dem Probenhalter befestigt. Der Kupferblock ist sowohl elektrisch heizbar als auch durch ein Peltierelement kühlbar. Dazu wird der Probenhalter umgebaut. Das Peltierelement befindet sich zwischen zwei Kupferplatten. Das zu kühlende Substrat befindet sich auf der kalten Seite. Die Abwärme wird über eine mit der Kammer verbundenen Kupferlitze auf den großen Metallkörper der Kammer und damit an die Raumluft abgeführt. Durch die unterschiedlichen Probenhalter können Temperaturen zwischen 5 und 400°C erreicht werden.

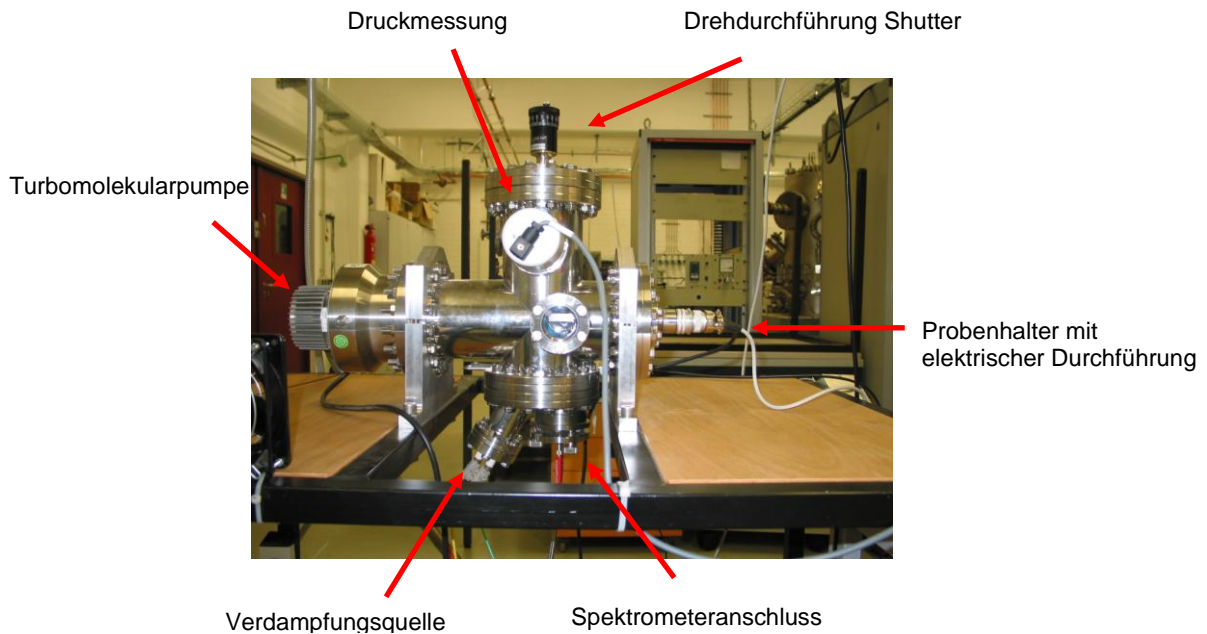
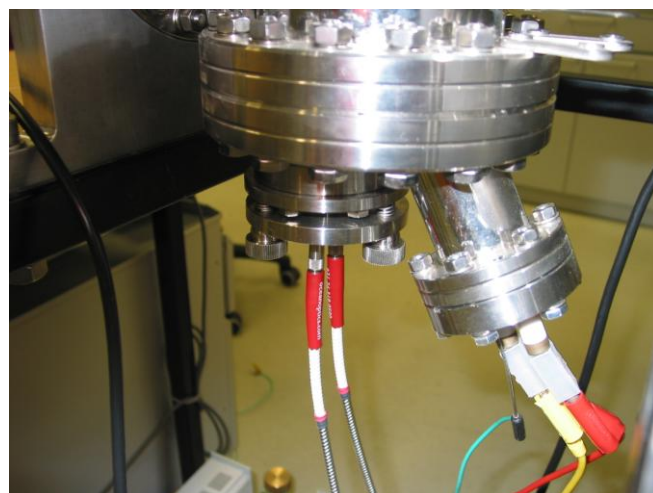


Abbildung 33: Kammer 3



Spektrometeranschluss Verdampfungsquelle

Abbildung 34: Detailaufnahme der Reflexionsmessungen bei kleinem Winkel

3.2.4. Kalibrierung der Schwingquarze

Zur Bestimmung der aufgetragenen Masse des organischen Halbleiters und damit auch der Schichtdicke wurde ein Schwingquarz verwendet. Dieses ist durch die Sauerbrey Gleichung beschrieben. Der Schwingquarz erwärmt sich während des Aufdampfens. Deshalb wurde der 6Mhz Schwingquarz der Firma (Sunny Electronic Corp. Modell Sunny 30, 03-41(A) mit einer Grundfrequenz von 6 MHz) in größtmöglicher Nähe des zu bedampfenden Substrates

allerdings auf der der Verdampfungsquelle zugeneigten Seite des Shutters positioniert. Dadurch erwärmte sich der Schwingquarz bereits während der Einstellung der Aufdampftrate und die Temperatur de Quarzes blieb während der eigentlichen Messung konstant. Die Massenbestimmung erfolgte nun analog zu vorher beschriebenen Messungen^{82,83}. Eine Dichte von $1,6\text{g/cm}^3$ (PcZn) würde nach der Sauerbrey Gleichung eine Frequenzänderung von 13,4 Hz/nm Filmdicke ergeben. In der Praxis ist das nicht ganz richtig, da bauartbedingt der Schwingquarz immer dichter zur Quelle hängt. Deshalb wurde die Kenngröße von 16Hz Frequenzänderung für 1nm PcZn angenommen. In der Kammer 1 wurden verschiedenen Proben auf sauerstoffterminiertem Silizium bedampft. Die aufgedampften Mengen entsprachen Schichtdicken von 10nm (160Hz Frequenzänderung des Schwingquartzes), 30nm (480Hz Frequenzänderung) und 50nm (800Hz Frequenzänderung). Die Schichtdicke wurde anschließend ellipsometrisch bestimmt. (siehe auch 3.3.3. Ellipsometrie). Die Schichtdicken der Filme der unterschiedlichen Zink-phthalocyanine sind in Tabelle 4 dargestellt. Da in der Ellipsometrie zur besseren Beschreibung der Rauigkeit eine Effektiv-Schicht angenommen wird, in der 50 % Pc und 50% Luft vorhanden sind, wurde die Dicke dieser Schicht in den Zahlen zur Hälfte berücksichtigt.

Tabelle 4 : Schichtdicken unterschiedlicher PcZn Filme (Abweichung vom Erwartungswert)

Halbleiter	Ellipsometrische Schichtdicke bei 160 Hz (nominell 10nm)	Ellipsometrische Schichtdicke bei 480 Hz (nominell 30nm)	Ellipsometrische Schichtdicke bei 800 Hz (nominell 50nm)
PcZn	12,5 nm (25%)	36,4 nm (21,3%)	52,3 nm (4,6%)
F ₄ PcZn	11,6 nm (16%)	36,4 nm (21,3%)	52,2 nm (4,4%)
F ₈ PcZn	10,3 nm (3%)	30,1 nm (0,3%)	43,6 nm (12,8%)
F ₁₆ PcZn	9,5 nm (5%)	27,5 nm (8%)	41,1 nm (17,8%)

Es wird deutlich, dass die Annahme von 16 Hz / nm Schichtdicke für eine Reihe von Messungen übereinstimmt. So weichen die grün markierten Filme weniger als 5 % vom Erwartungswert ab. Auffällig ist, dass die Schichtdicke mit zunehmender Masse relativ abnimmt. Das bedeutet aber auch, dass die Dichte der Filme mit zunehmender Schichtdicke zunimmt. Diese Tatsache gilt für alle Zink-phthalocyanine. Die Bestimmung der Schichtdicke eines Phthalocyaninfilms durch die Frequenzänderung des Schwingquartzes hängt sowohl vom Halbleiter ab, als auch von der Gesamtschichtdicke des Films. Betrachtet man nun die nominelle Schichtdicke von 50nm (800Hz Frequenzänderung) von PcZn , so stimmt diese sehr gut mit den ellipsometrisch gemessenen Wert überein.

Dipl. Phys. Robin Knecht hat in dieser Kammer mehrere PcZn-Filme mit einer nominellen Schichtdicke von 50nm präpariert und von diesen die Absorbanz bestimmt. (Abbildung 35)

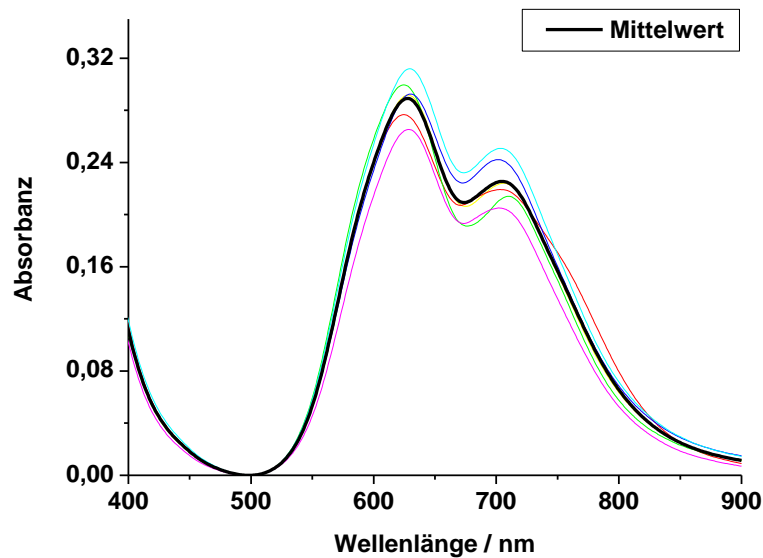


Abbildung 35: Absorbanz nominell 50nm dicker PcZn Filme (Schwarze Linie Mittelwert). Messung von Dipl. Phys. Robin Knecht in der Kammer 1.

Die Filme wurden nach der Präparation in der Box für Transmissionsmessungen mit dem Tec5 Spektrometer vermessen. Die Tatsache, dass die Filme keine einheitlichen Absorptionsspektren zeigen, obwohl sie alle in derselben Kammer bei identischen Bedingungen präpariert wurden, zeigt die Fehleranfälligkeit der Messung. Nichtsdestotrotz ist sie eine gute Methode zur Schichtdickenbestimmung während des Wachstums. In den weiteren Betrachtungen wird der Mittelwert verwendet.

Die Absorbanz eines nominell 50nm dicken PcZn-Filmes der in dieser Kammer präpariert wurde ist maximal bei der Wellenlänge von 628nm mit einem Wert von 0,289.

Die Absorbanzen, die in der für in situ Absorbanzmessungen konstruierten Kammer 2 für PcZn gemessen wurden, waren deutlich größer als die von Dipl.Phys. Robin Knecht in Kammer 1 für 50nm dicke Filme bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Schon die Absorbanz eines 20nm dicken PcZn Films, der in Kammer 2 präpariert wurde war größer als die Absorbanz eines 50nm dicken Films aus Kammer 1. Außerdem wird an der Lage des Absorptionsmaximums deutlich, dass sich das Spektrum mit zunehmender Schichtdicke weiter verbreitert. Das Maximum verschiebt sich zu kleineren Wellenlängen. Die Lage des in Kammer 2 präparierten nominell 15nm dicken PcZn Films ist identisch mit der Lage des Absorptionsmaximums des 50nm dicken Films, der in der Kammer 1 präpariert wurde (628nm). Die Lage des Maximums verändert sich bei zunehmender Schichtdicke bis zu 620 nm bei einem nominell 50nm dicken Film aus Kammer 2.

Tabelle 5: Maximale Absorbanzen unterschiedlicher PcZn Filme

	Maximale Absorbanz (bei nm)
PcZn (50nm*) Kammer 1	0,289 (628)
PcZn (15nm*) Kammer 2	0,276 (628)
PcZn (20nm*) Kammer 2	0,350 (626)
PcZn (30nm*) Kammer 2	0,467 (624)
PcZn (40nm*) Kammer 2	0,589 (621)
PcZn (50nm*) Kammer 2	0,736 (620)

*nominale Schichtdicke bestimmt durch 16Hz/nm

Zur besseren Veranschaulichung wurden die Spektren in Abbildung 36 nochmals gedruckt.

Zur besseren Normierung wurde der Wert bei 500nm Wellenlänge abgezogen.

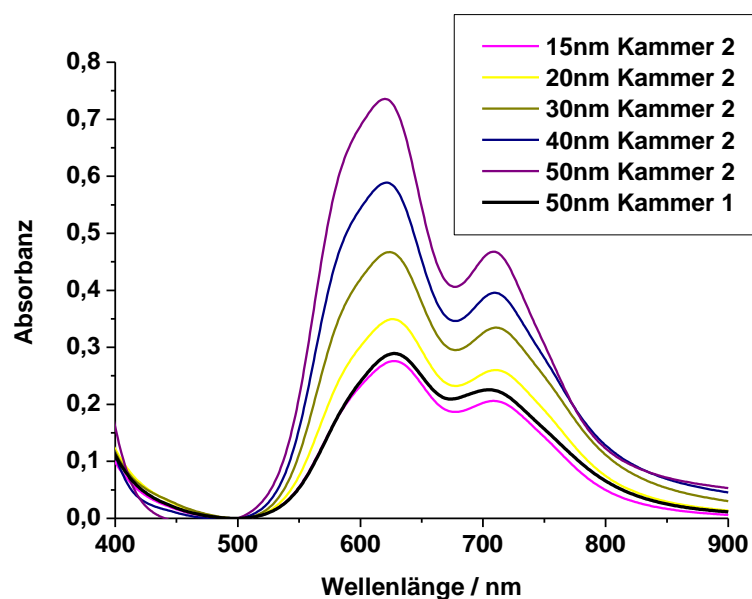


Abbildung 36: Spektren von PcZn in unterschiedlichen Kammern aufgenommen.

Die Lage des Absorptionsmaximums bei 628 nm stimmt für den nominell 15 nm dicken PcZn Film aus Kammer 2 und den nominell 50 nm dicken PcZn aus Kammer 1 überein.

Desweiteren ist deutlich zu erkennen, dass sich bei den dickeren Filmen aus der Kammer 2 eine weitere Schulter im Spektrum bei ca. 575nm ausbildet, die bei keinem der betrachteten dünnen Filme zu erkennen ist.

Somit sind die Filme in der Kammer 2 deutlich dicker als angenommen. Die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke von 52,3 nm und ein Absorbanzmaximum von 0,289 bei 628nm in

Kammer 1 ergibt einen Korrekturfaktor für die Kammer 2 bei einer Absorbanz eines nominell 15nm dicken Films bei 628nm von 0,276 von

$$\frac{52,3nm}{0,289} * \frac{0,276}{15nm} = 3,33$$

Somit sind die Filme , die in der Kammer 2 präpariert wurden 3,33 mal so dick wie die Frequenzänderung des Schwingquartzes angibt.

3.3. Optische Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem Diodenarray- Einstrahlspektrometer (Tec5 Evaluation Line mit dazugehöriger Lampe, Lichtleiter Oceanoptics Qp-400-2-Vis BX (Abbildung 37)) durchgeführt. Die Spektrometer mit ihrer Software ermöglichen die Messung von Absorption und Transmission aus Referenzmessungen der unbedampften Substrate nach den Formeln:

$$\text{Formel 39: } T = \frac{I - D}{I_0 - D}$$

$$\text{Formel 40: } Abs = -\lg\left(\frac{I - D}{I_0 - D}\right)$$

Dabei sind T = Transmission , I = Signalintensität der Messung, D= Dunkelsignal des Detektors, I₀= Referenzsignal, Abs= Absorbanz

Bei diesen Messungen wird die Reflexion vernachlässigt.

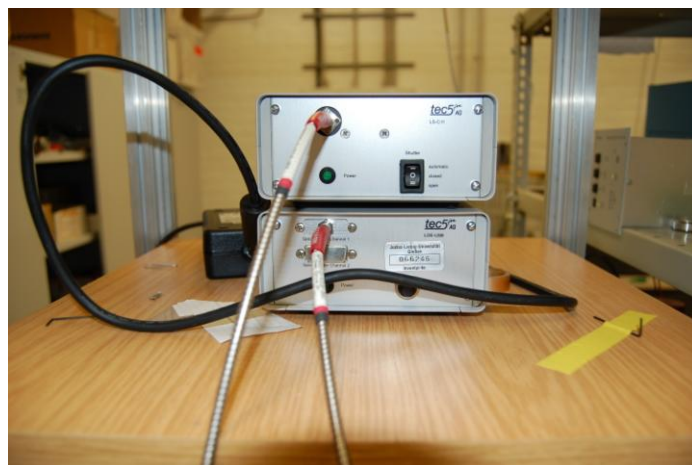


Abbildung 37: Tec5 Evaluation line Spektrometer

Die Reflexionsmessungen wurden mit dem Tec5 Evaluation Line Spektrometer durchgeführt. Die Spektren wurden berechnet nach der Formel:

$$\text{Formel 41:} \quad \Delta R / R = \left(\frac{R - R_0}{R_0} \right)$$

R= Signalintensität der Reflexionsmessung

3.3.1. Transmissionsspektroskopie

Es wurden Transmissionsspektroskopische Untersuchungen in situ, während des Filmwachstums und ex situ für die Kompositproben durchgeführt.

In situ:

Dazu wurden Proben in die oben beschriebene Kammer 2 eingebaut. Die Lichtleiter können mit Kollimatorlinsen, die direkt an der Kammer befestigt sind, verbunden werden. Das ermöglicht eine Fokussierung des Lichtstrahls auf der Probe. Da sich die Einstrahlrichtungen des Lichtes zur Messung und des Molekülstrahl zum Aufdampfen des Organischen Halbleiters um 90° unterscheiden, wird der Probenhalter zur Messung um 90° gedreht. (Abbildung 38)

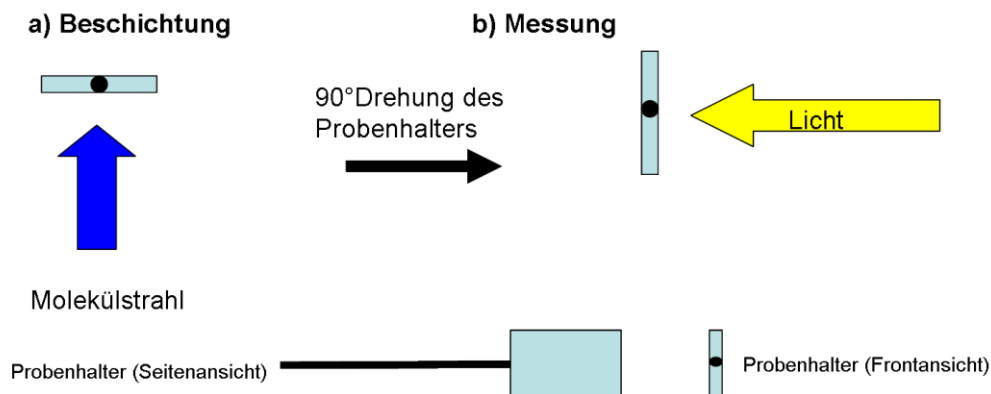


Abbildung 38: Schematischer Aufbau der in situ Absorptionsmessung

So kann bei jeden beliebigen Schichtdicken durch das Drehen des Probenhalters der Aufdampfvorgang kurz unterbrochen werden und die Transmissionsmessung durchgeführt werden.

Ex Situ:

Für die ex-situ Messungen der Transmission steht eine Box zur Verfügung, an der an jeder Seite die Lichtleiter angeschlossen werden können (Abbildung 39). Das Substrat wird hierzu auf einem mit einem Loch versehen Probenhalter montiert und in den Lichtstrahl gehalten. Nachdem der lichtundurchlässige Deckel aufgesetzt wurde, kann das Transmissionsspektrum direkt gemessen werden. Das Spektrometer benötigt bauartbedingt wiederum eine vorhergehende Referenzmessung.

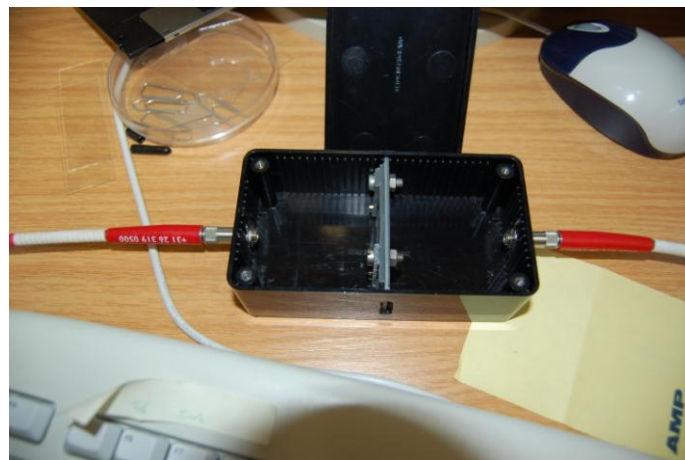


Abbildung 39: Box zur Ex situ Transmissionsmessung

3.3.2. Reflexionsspektroskopie

Es wurden 3 verschiedene Aufbauten für die Messung von Reflexionsspektren verwendet.

1. Reflexion bei 45° in situ:

Es stand die Kammer 1 in der Arbeitsgruppe zur Verfügung. Durch den Einbau von Fenstern und Halterungen für die Kollimatorlinsen und Lichtleiter war eine Messung der gerichteten Reflexion bei einem Winkel von 45 ° möglich. (Abbildung 29) Diese Methode ermöglicht nur allgemeine Betrachtungen der aufgedampften Filme. (Vergl. 2.3.2. Reflexionsspektroskopie)

2. Reflexion bei variablem Winkel ex situ:

Zur Bestimmung des optimalen Einfallswinkels für die Reflexionsmessungen und für Messungen ex-situ wurde eine Halterung zur Messung der Reflexion bei unterschiedlichem Winkel im Bereich von 3° bis zu 50° Einfallswinkel entworfen. Diese besteht aus einer

abdeckbaren Box. Die Abdeckung verhindert den Einfall von Streulicht. Zwei bewegliche Arme besitzen in einem Abstand von 15cm die Vorkehrung zur Montage der Kollimatorlinsen und der Lichtleiter (Abbildung 40).

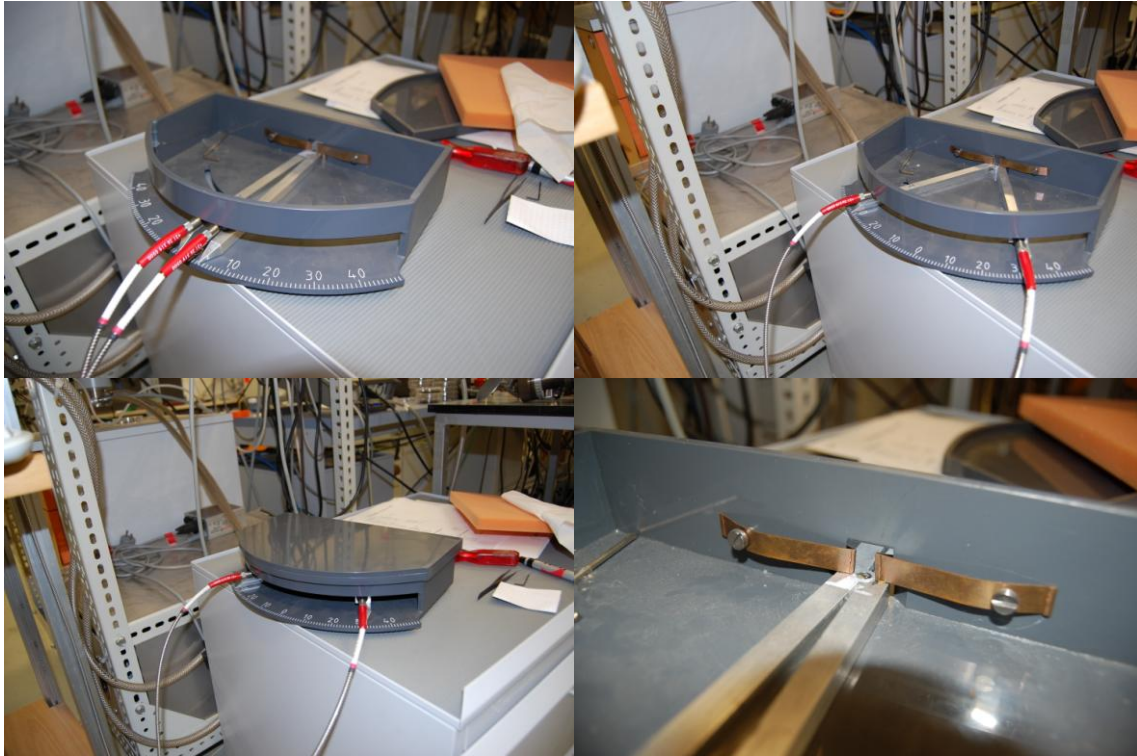


Abbildung 40: Spektrometerbox zur Messung der Reflexion bei unterschiedlichen Winkel

Die reflektierende Probe wird durch 2 Messingklemmen im Mittelpunkt der beweglichen Arme gehalten. Messungen haben ergeben, dass ein sehr kleiner Winkel von 3° die Vergleichbarkeit von Reflexionsspektren und Transmissionsspektren sicherstellt.

3. In situ Reflexionsmessung bei kleinem Winkel:

Zur optischen Charakterisierung reflektierender Proben wurde die Kammer 3 aufgebaut. Der oben beschriebene Aufbau ermöglicht die Messung von Reflexionsspektren bei kleinem Winkel in situ. Auch bei dieser Kammer bestand die Möglichkeit, das Spektrometer einfach durch Halterungen für die oft erwähnten Kollimatorlinsen an die Kammer anzukoppeln. Der Lichtstrahl erreicht in einem Winkel von 3° die Probe und wird über eine weitere Linse im Winkel von 3° zum Spektrometer geführt. (Abbildung 41) Dieser Winkel hat sich als ausreichend klein erwiesen, durch Voruntersuchungen mit der oben beschriebenen Box

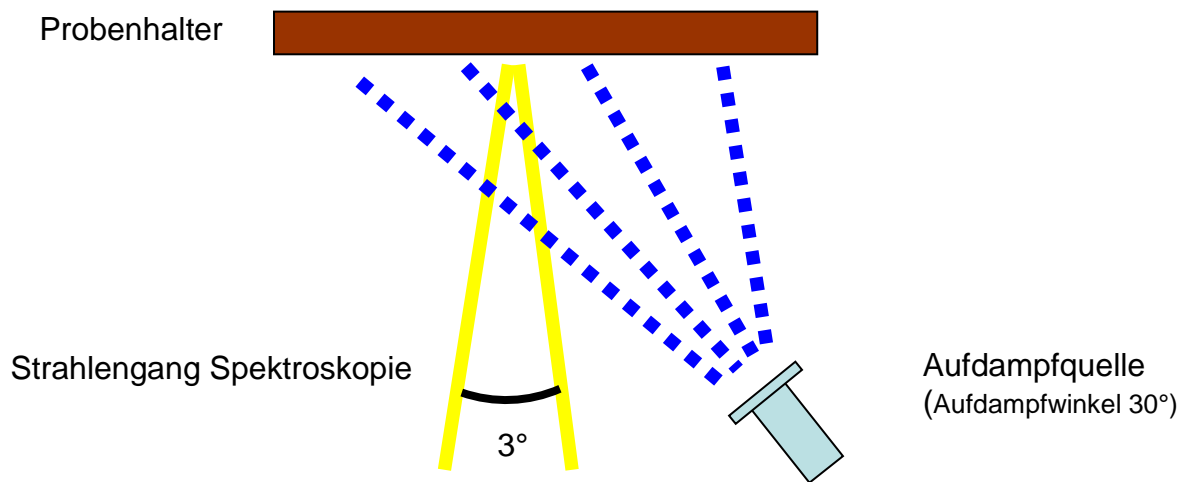


Abbildung 41: Schematischer Aufbau der Reflexionsmessung

3.3.3. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie wurde in der Arbeitsgruppe von Professor Zahn an der TU Chemnitz von Dipl. Physiker Sascha Hermann bei 3 unterschiedlichen Winkeln mit einem VASE Ellipsometer der Firma Woolham durchgeführt.



Abbildung 42: Vaseellipsometer der Firma Woolham (Werksfoto)

Dazu wurden in der Kammer 1 (s.o.) Siliziumproben mit 10, 30 und 50 nm der verwendeten Zinkphthalocyanine bedampft. Die Siliziumproben waren während des Aufdampfens schrittweise durch den Shutter abgedeckt, so dass Proben von schrittweise steigender Dicke in einem Aufdampfvorgang auf einem Substrat hergestellt werden konnten. Die Rauigkeit wurde durch eine in den Modellen berücksichtigte Effektiv- Schicht bestimmt, in der ein Anteil von 50% Pc und 50% Luft vorhanden war (Vergl. auch 2.3.3 Ellipsometrie) .

3.4. Leitfähigkeits- und Fotoleitfähigkeitsmessungen

3.4.1. Leitfähigkeitsmessungen der Organischen Halbleiter

Die Messungen wurden von Dipl. Phys. Harry Brinkmann im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt.⁸⁴

Dazu wurden Glassubstrate wie oben behandelt und 100 nm dicke Silberkontakte mit einer Leybold Heraeus Z400 Sputteranlage aufgebracht (Abbildung 43). Zur Kontaktierung wurden Kupferdrähte mit niedrig schmelzendem Lötzinn aufgelötet.

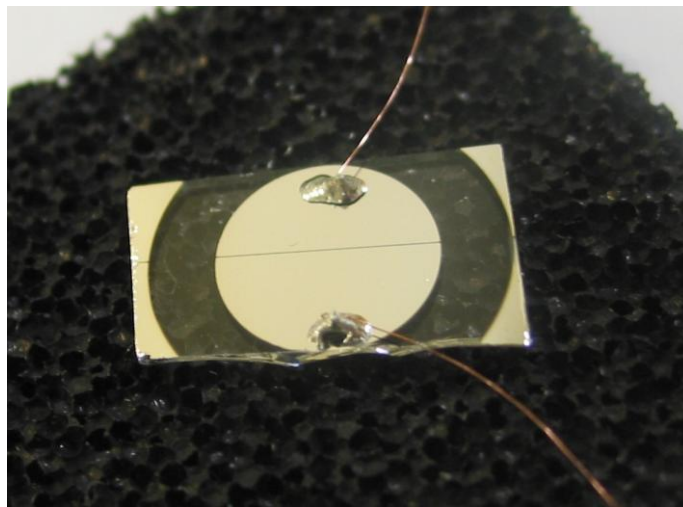


Abbildung 43: Glassubstrat mit Silberkontakten

Diese Substrate wurden in die schon oben beschriebene Vakuumkammer verbracht und die Leitfähigkeit schichtdickenabhängig vermessen.

Dazu wurde eine konstante Spannung von 10V durch ein Keithley 487 Picoampermeter angelegt und der resultierende Strom ausgelesen.

3.4.2. Messungen von PcZn auf wasserstoffterminiertem Si-Wafern.

Da wasserstoffterminierte Wafer durch Lagerung an Luft sich innerhalb weniger Stunden mit einer ca. 2nm dünnen Oxidschicht überziehen⁸⁵, wurden diese möglichst schnell in die Vakuumkammer 1 verbracht. Das verwendete geätzte Waferstück wurde mit Leitsilberkontakten im Abstand von 1 cm versehen, durch Kupferdrähte kontaktiert und innerhalb der Kammer mit den Drähten der Elektrodurchführung verbunden. Die Zeitspanne zwischen der nasschemischen Entfernung der Oxidschicht und dem Einschalten der

Turbomolekularpumpe und damit der Lagerung der Probe im Vakuum war 60 min. Nach Erreichen des Enddrucks wurde im Vakuum der Widerstand der Probe gemessen in drei verschiedenen Belichtungen.

- a) im Dunkeln
- b) bei Beleuchtung mit einer Laborhalogenlampe (LOT-Oriel (150 W))
- c) bei Beleuchtung mit der Laborhalogenlampe durch einen PcZn- Filter (dieser bestand aus einem Glassubstrat, das mit einer 50nm PcZn bedampft war.

Anschließend wurden nominell 9nm PcZn auf den Wafer aufgebracht. Und die Messungen wurden wiederholt. Danach wurden weitere 11nm (nominell) PcZn aufgebracht und die Messungen wiederholt.

Anschließend wurden weitere 30nm (nominell) PcZn aufgebracht und die Messungen erneut wiederholt.

Die Belichtungsstärke der Lampe war während der gesamten Messung konstant. Die Messungen wurden in der Kammer 1 durchgeführt. Die Belichtung erfolgte durch die Fenster zur Reflexionsmessung.

3.4.3. Fotoleitfähigkeitsmessungen auf dünnen Siliziumsubstraten

Die Fotoleitfähigkeitsmessungen auf dünnen Siliziumsubstraten wurden in unterschiedlichen Aufbauten gemacht. Sämtliche Messungen fanden an Luft bei Raumtemperatur statt. Diese Aufbauten bestehen im Wesentlichen aus einer Lichtquelle, einem Monochromator und einer Strommessung. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 44 dargestellt.

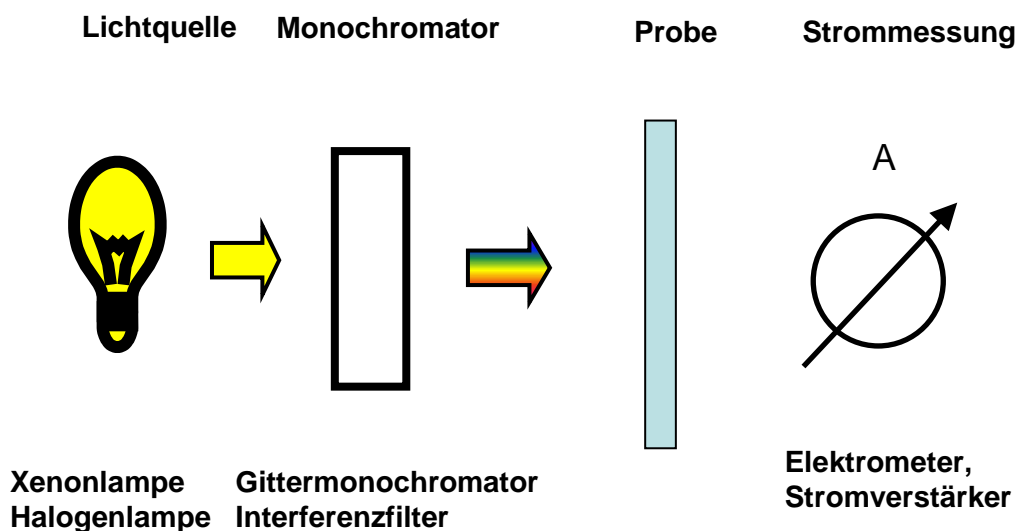


Abbildung 44: Schematischer Aufbau der Fotoleitfähigkeitsmessung

Zwei Aufbauten sollen hier genauer beschrieben werden.

1. Aufbau mit Filtern:

Es wurden eine Lichtquelle (150 W LOT Oriel Laborhalogenlampe oder 1000W LOT Oriel Xenon Bogenlampe mit Wasserfilter) verwendet. In 20cm Entfernung wurden die Proben so fixiert, dass sie im zu messenden Bereich gleichmäßig ausgeleuchtet waren. Die Proben waren auf einen Probenhalter aus Markor durch doppelseitiges Klebeband befestigt. In den Probenhaltern waren Stahlschrauben eingelassen. Die Silberkontakte der Probe wurden durch einen dünnen Kupferdraht, der durch Leitsilber befestigt war mit den Stahlschrauben verbunden. Die Stahlschrauben ermöglichten eine einfache Verbindung der Probenhalter mit dem Messgerät, da hier abgeschirmte Kabel mit Krokodilklemmen aufgesetzt werden konnten. Der nicht abgeschirmte Bereich konnte so auf ca. 1cm Drahtlänge minimiert werden. Zur Messung bei einzelnen Wellenlängen wurden Filter (Newport) in den Strahlengang der Lampe gestellt, die die gewünschte Wellenlänge des Lichts durchließen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 45 dargestellt.

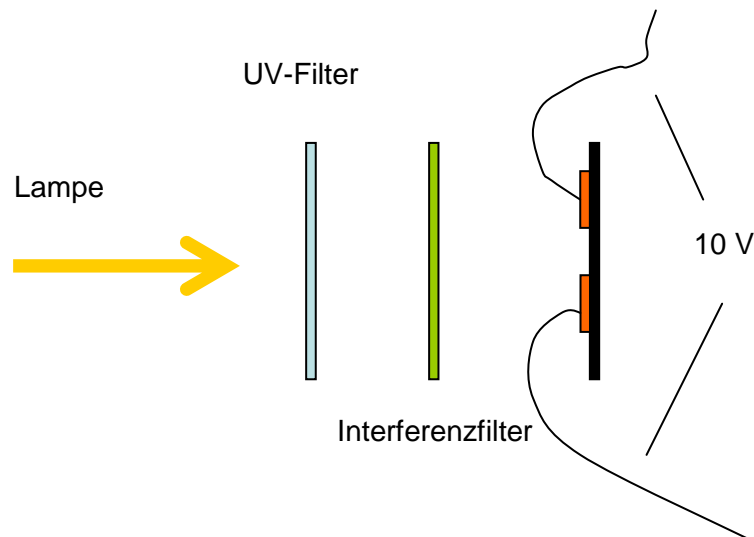


Abbildung 45: Schematischer Aufbau der Messung mit Interferenzfiltern

Die Transmission der Filter ist in Abbildung 46 dargestellt. FWHM betrug zwischen 10 und 14nm. Da die Lichtintensität der Lampen im Spektralbereich nicht konstant waren und die Filter auch eine unterschiedliche Transmission hatten, wurden bei den Messungen die

Lichtintensität durch eine kalibrierte Fotodiode während der Messung bestimmt. Die Ergebnisse wurden auf 10^{15} Photonen/s cm^2 normiert.

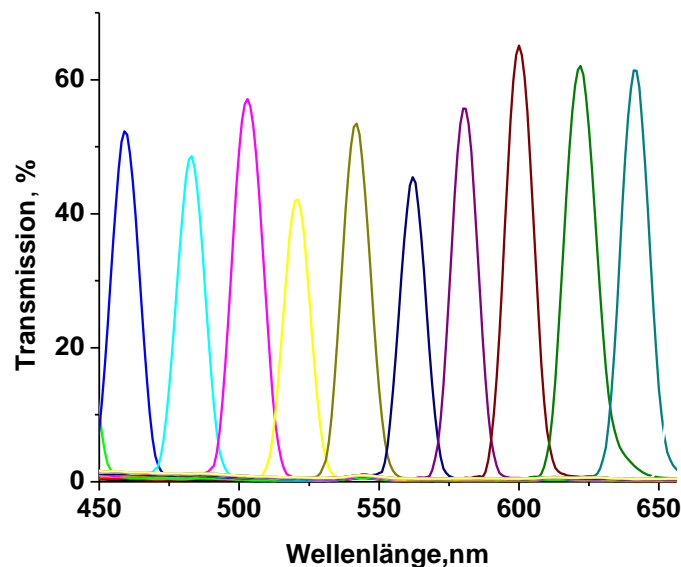


Abbildung 46: Spektren der Filter (gegen weißes Licht einer Halogenlampe)

2. Aufbau mit Monochromator:

Dieser Aufbau erlaubte die Verwendung unterschiedlicher Lampen. Es wurden sowohl die 150 W LOT Oriel Laborhalogenlampe und die 1000W LOT Oriel Xenon Bogenlampe mit Wasserfilter verwendet. Die Vorteile der Halogenlampe lagen in der Konstanz der Lichtintensität. Der Vorteil der Xenon Bogenlampe lag in der höheren Lichtintensität. Die Lampen wurden mit einem Abstand von 5cm zum Monochromator (Bausch und Lomb) aufgebaut. Der Einfallspalt des Monochromators hatte eine Breite von 2mm. Die Probe wurde 5 cm hinter dem Ausfallspalt des Monochromators (2mm) auf einem verschiebbaren Probenhalter so fixiert, dass die Signalintensität maximal war. Die Lichtintensität wurde mit dem Powermeter (Fieldmaster COHERENT) vor und nach der Messung kontrolliert. Dazu wurde eine Metallschiene, auf der Halterungen für Probe und Powermeter bewegt werden konnten so vor den Monochromator befestigt, dass der Abstand zum Ausgangsspalt konstant war. Der Messaufbau ist in Abbildung 47 dargestellt.

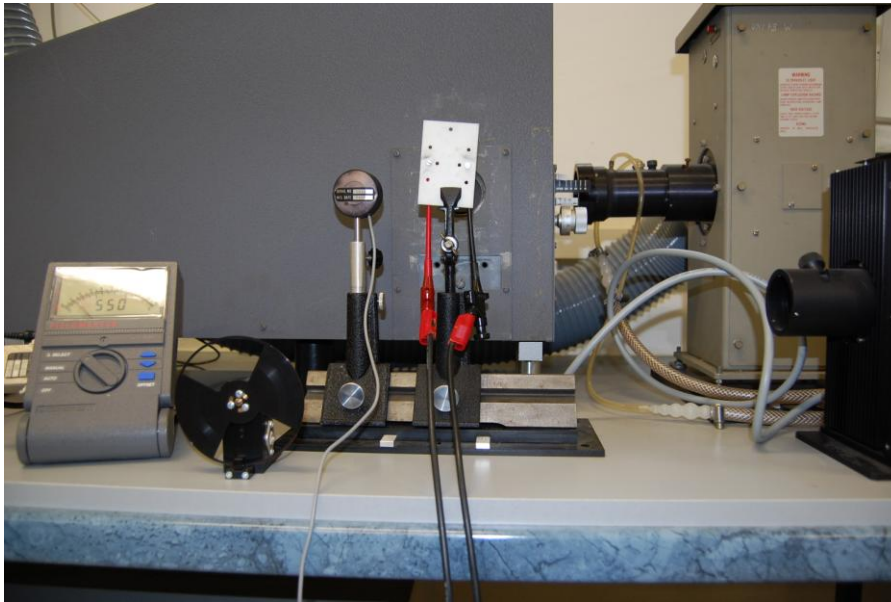


Abbildung 47: Aufbau mit Monochromator

Auch hier wurde die Lichtintensität wenn nicht anders beschrieben anschließend auf 10^{15} Photonen/s cm^2 normiert. Die Messung der FWHM wurde aus den Messdaten des Spektrometers ohne Referenz berechnet und betrug 8nm (Abbildung 48)

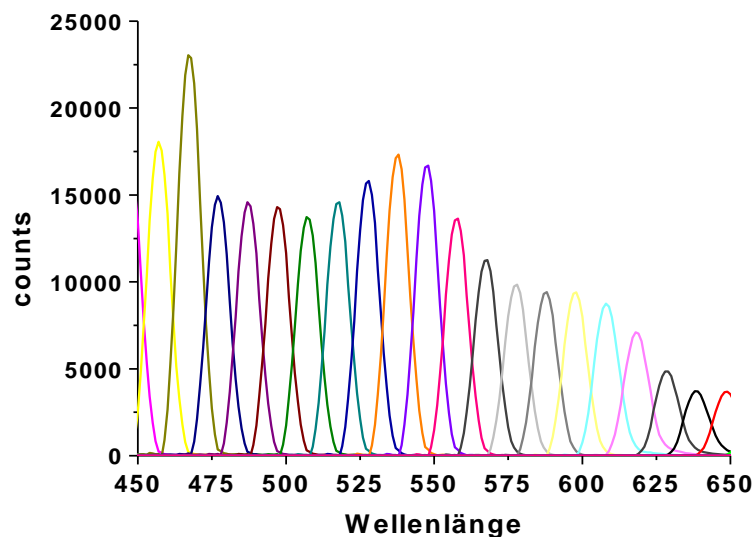


Abbildung 48: Spektren des Monochromators (Sample data des Spektrometers) gegen weisses Licht der Halogenlampe.

Für die Fotoleitfähigkeitsmessungen auf dünnen Siliziumsubstraten wurden Proben aus Jülich und Darmstadt verwendet. Die mit Silberkontakten versehenen Substrate wurden auf dem Probenhalter mit Kupferdrähten kontaktiert. Anschließend wurde der Probenhalter in die oben

beschriebenen Aufbauten integriert und die spektrale Fotoleitfähigkeit bei BIAS Spannung von 10V bestimmt. Anschließend wurde der kontaktierte Probenhalter in die Kammer 1 überführt und mit 10nm PcZn bedampft. Anschließend wurde die Probe wiederum vermessen. Die verwendeten Strommessgeräte sind in folgender Liste aufgeführt. Die jeweils verwendeten genauen Aufbauten werden bei den Ergebnissen genannt.

Geräte zur Strommessung:

Amperemeter: Keithley 4710 mit Spannungsquelle

Elektrometer: Keithley 6517 und Keithley 617 mit Spannungsquelle

Stromverstärker: Femto DLPCA-200 mit Spannungsquelle

Multimeter: Keithley 2000

Die genaue Zusammenstellung der Messgeräte ist bei den Ergebnissen angegeben.

3.4.4. Fotoleitfähigkeitsmessungen der Komposite

Die Komposite wurden in den oben beschriebenen Aufbauten vermessen (Kapitel 3.4.3. Fotoleitfähigkeitsmessungen auf dünnen Siliziumsubstraten). Die Photonenzahl wurde auf 10^{15} Photonen /s cm² normiert. Die genaue Zusammenstellung aus Lichtquelle und Strommessung ist direkt bei den Ergebnissen angegeben.

3.5. Fotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Professor Jägermann der TU Darmstadt am BESSY (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) durchgeführt.

Details dazu können der Dissertation von U. Weiler entnommen werden ⁷⁶. Die UPS Messungen sind dort nachzulesen.

3.6. Rasterkraftmikroskopie AFM (Atomic-Force-Microscopy)

Die Rasterkraftmikroskopie wurde an 2 Geräten durchgeführt.

Die Messungen des Siliziums wurden mit dem NT-MDT Smena-B in der Arbeitsgruppe von Professor Bäumer an der Universität Bremen durchgeführt.

Die Messungen der organischen Halbleiter wurden mit dem Quesant Q-scope 350 in der Arbeitsgruppe von Prof. Janek in Gießen durchgeführt. Sämtliche Messungen wurden im Resonanzmodus gemacht.

4. Charakterisierung der Organischen Halbleiter

In dieser Arbeit wurden Zinkphthalocyanin (PcZn), Tetrafluorzinkphthalocyanin ($F_4\text{PcZn}$), Octafluorzinkphthalocyanine ($F_8\text{PcZn}$) und Hexadecafluorphthalocyanin ($F_{16}\text{PcZn}$) auf Glas, Polyimid und unterschiedlichen Silizium- und Siliziumoxidoberflächen untersucht.

4.1. Transmissionsspektroskopie von Phthalocyaninen auf transparenten Substraten

Das Wachstum der Phthalocyanine auf transparenten Substraten wurde mittels in-situ Transmissionsspektroskopie in den beschriebenen Aufbauten untersucht. (Kapitel 3.3.1. Transmissionsspektroskopie). Hierfür wurde ein Einstrahldiodenarrayspektrometer benutzt. Die Spektren wurden während des Wachstums bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen. Zur besseren Übersichtlichkeit sind hier nur Teile der Messungen dargestellt. Zur genaueren Betrachtung der kleineren Filmdicken siehe auch Kapitel 4.1.2.. Dort sind die Transmissionsspektren den Reflexionsspektren der Phthalocyanine gegenübergestellt.

4.1.1. Spektroskopische Untersuchungen der Phthalocyanine auf Glas

1.PcZn:

Das Wachstum von PcZn auf Glas ist gut dokumentiert.^{86, 84} Die Spektren entsprechen den in der Literatur beschriebenen. Wie für Abscheidungen bei niedrigen Substrattemperaturen typisch kristallisiert PcZn in der α - Modifikation (siehe Abbildung 49). Das Spektrum für die α - Modifikation zeigt im Spektrum eine ausgeprägte Q- Bande. Die Q-Bande ist in mindestens zwei Teilbanden aufgespalten und wird in dieser Arbeit wie folgt benannt. Die Teilbande bei kleineren Wellenlängen und damit bei größeren Absorptionsenergien wird als Q_1 bezeichnet. Die Teilbande bei größeren Wellenlängen und damit kleinerer Absorptionsenergie wird als Q_2 bezeichnet. Weitere kleinere Teilbanden werden anhand ihrer Lage im Spektrum nach der Wellenlänge ihrer Absorption benannt. PcZn bildet schon in sehr kleinen Substratbedeckungen Kristallite der α - Modifikation. Allerdings ist die Bandenaufspaltung noch nicht sehr ausgeprägt. Die Absorptionsmaxima eines 0,8nm dicken Films liegen bei geringeren Wellenlängen als dickere Filme. Das Q_1 -Maximum liegt bei 617 nm und das Q_2 - Maximum bei 676 nm (Abbildung 49). Beide Maxima verschieben sich bei weiterem Aufdampfen in den längerwelligen Bereich. Das lässt sich durch die geringen

intermolekularen Wechselwirkungen im noch nicht geschlossenen Film begründen. Im sehr dünnen Bereich liegen Teile des PcZn noch nicht als geschlossener Film vor, sondern als einzelne Moleküle. Das Spektrum einzelner Moleküle ist vergleichbar mit einem Lösungsspektrum des PcZn. Das Lösungsspektrum von PcZn in DMF zeigt ein Absorptionsmaximum bei 670nm und die Bande des ersten Schwingungsangeregten Zustandes bei 607 nm (Abbildung 5). Diese Werte beschreiben ganz gut die gemessenen Werte für den 0,8nm dicken PcZn Film. Also kann man die Lage der Maxima im dünnen Film gut damit begründen, dass noch PcZn Moleküle einzeln auf der Oberfläche liegen. Eine Kombination von Lösungsspektrum und Spektrum der α -Modifikation beschreibt das Spektrum recht gut. Aber auch andere Überlegungen können das Spektren für dünne Filme gut beschreiben. So berichten Dimas G. de Oteyza et al.⁸⁷, dass $F_{16}PcCu$ in sehr dünnen Schichten auf SiO_2 in einer β -bilayer Struktur aufwächst. Eine ähnliche Struktur in den dünnen PcZn-Filmen könnte auch die weniger große blauverschobene Aufspaltung im Vergleich zu dicken Filmen erklären. Eine dritte Möglichkeit zur Erklärung liegt darin, dass die Wechselwirkung der Moleküle untereinander geringer sind. Bei einer Monolage können nur Moleküle der gleichen Lage wechselwirken. Bei zwei Lagen können die Moleküle nur innerhalb der Lage und mit einer weiteren Lage wechselwirken. Bei größeren Bedeckungen wird der Anteil der Moleküle die sich im Volumenmaterial befinden und ideal mit ihren Nachbarn wechselwirken können größer. Dadurch wird die Aufspaltung und die Rotverschiebung stärker. Ähnliches wird auch für Pentacen und andere organische Halbleiter berichtet.⁸⁸ Die Lage der Q_1 -Bande verschiebt sich bis zu einer Filmdicke von 4,2 nm zu einem Wert von 627nm und bleibt dann konstant. Die Q_2 -Bandenlage verschiebt bei einer Schichtdicke von 10nm bis auf 694nm (Abbildung 49).

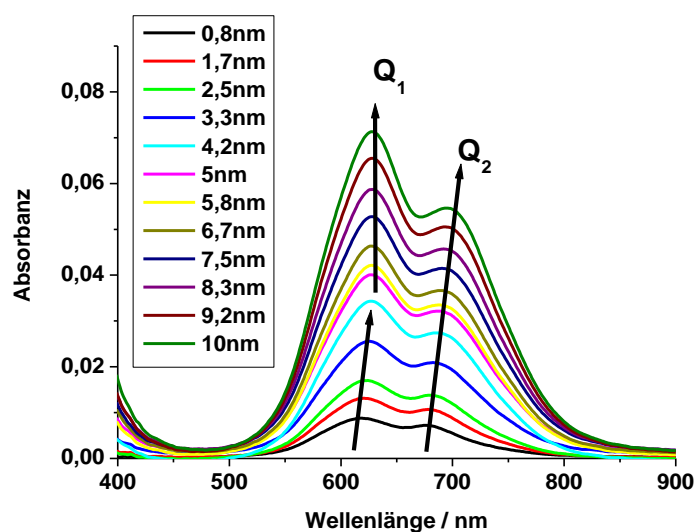


Abbildung 49: Absorbanz von PcZn auf Glas (0,8-10nm Schichtdicke)

Das Maximum der Q_1 Bande bleibt bei weiterem Filmwachstum zwischen 10 und 67 nm konstant bei 628nm. Nur die Q_2 Bande verschiebt sich von 694 auf 710nm (Abbildung 50). Das ist darauf zurückzuführen, dass der Einfluss des Volumenmaterials auf das Spektrum dominant ist. Der Einfluss der Grenzfläche zum Vakuum oder zum Substrat auf das Spektrum, der bei dünnen Filmen noch deutlich war ist kaum noch zu erkennen.

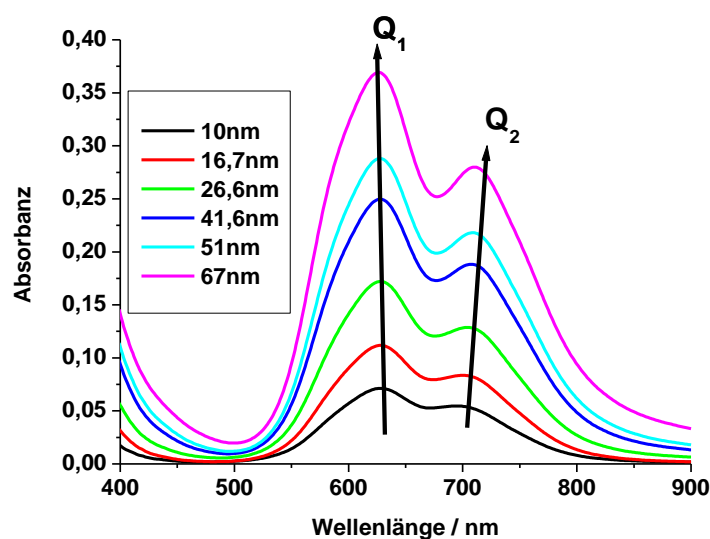


Abbildung 50: Absorbanz von PcZn auf Glas (10-67nm Schichtdicke)

Bei noch größeren Schichtdicken verschiebt sich das Maximum der Q_1 Bande zu kleineren Wellenlängen. Die Lage des Maximums der Q_2 Bande bleibt konstant. Das liegt daran, dass eine zusätzliche Schulter im Spektrum zu erkennen ist, die bei 580nm herausbildet (Abbildung 51). Diese ist Teil einer weiteren Aufspaltung der Q_1 -Bande. Das wird genauer beschrieben beim F_{16} PcZn auf Glas. (s.u.)

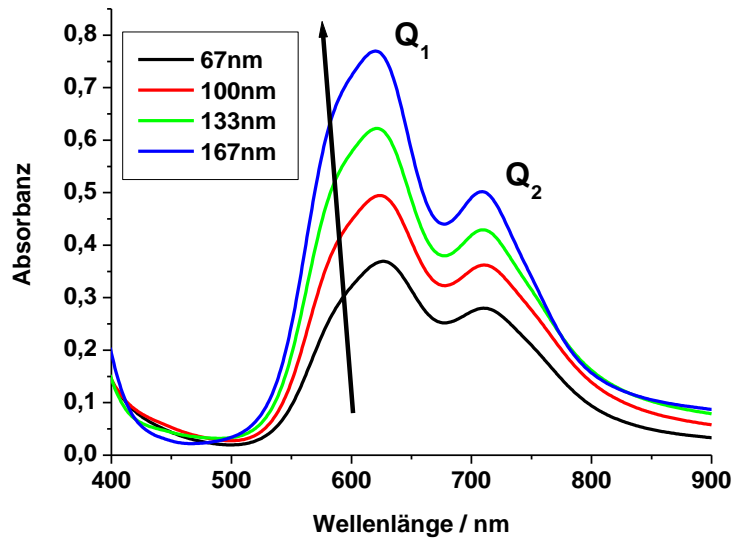


Abbildung 51: Absorbanz von PcZn auf Glas (67-167nm Schichtdicke)

Zur Veranschaulichung der drei unterschiedlichen Wachstumsschritte, die sich aus den Absorptionsspektren ergeben sind in Abbildung 52 nochmals die Lage der Absorptionsmaxima beim Wachstum auf Glas dargestellt.

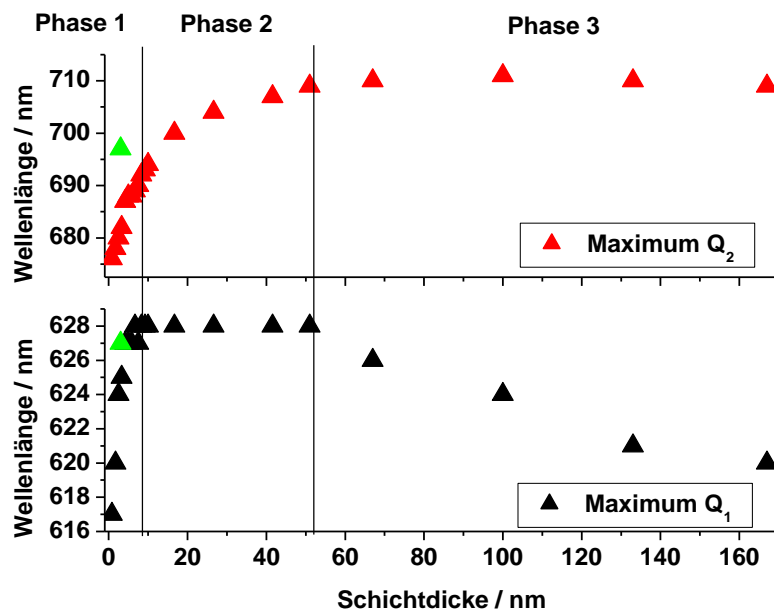


Abbildung 52: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des PcZn während des Wachstums auf Glas mit Vergleich zu einem 3nm Spektrum auf Si (s. Kap. 4.1.2.2.)

In der Phase 1 verschieben sich die Banden aufgrund größerer intermolekularer Wechselwirkungen. In Phase 2 ist die Kristallstruktur ausgeprägt und die Bandenlage bleibt relativ konstant. In Phase 3 erscheint eine zusätzliche Bande bei 580nm.

2.F₄PcZn:

Die Spektren von F₄PcZn auf Glas zeigen ein Verhalten, dass PcZn sehr ähnlich ist. Auch hier liegt F₄PcZn schon bei sehr geringen Filmdicken in der α -Modifikation vor. Auch hier ist die Bandenaufspaltung bei geringen Bedeckungen noch nicht ausgeprägt. Das lässt sich durch die geringen intermolekularen Wechselwirkungen im noch nicht geschlossenen Film begründen. Die Absorptionsmaxima eines 0,8nm dicken Films liegen bei geringeren Wellenlängen als dickere Filme. Die Q₁-Bande liegt bei 612 nm und die Q₂-Bande bei 666 nm. Die Bandenaufspaltung wird mit weiterem Filmwachstum größer. Die Lage der Q₁-Bande verschiebt sich bis zu einer Filmdicke von 4,2 nm zu einem Wert von 619nm und bleibt dann konstant. Die Q₂-Bandenlage verschiebt bei einer Schichtdicke von 10nm bis auf 687nm (Abbildung 53).

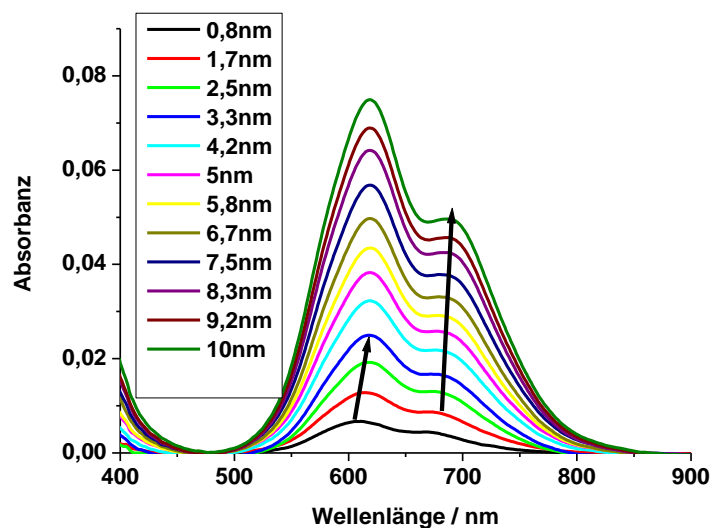


Abbildung 53: Absorbanz von F₄PcZn auf Glas(0,8-10nm Schichtdicke)

Bei weiterem Filmwachstum zwischen 10 und 67 nm bildet sich beim F₄PcZn schon eine zusätzliche Schulter bei 580 nm. Deshalb verschiebt sich im Gegensatz zum PcZn beim F₄PcZn auch die Lage des Q₁-Maximums in den kürzerwelligen Bereich. Nur die Q₂-Bande verschiebt sich weiter von 687nm auf 697nm in den längerwelligen Bereich (Abbildung 54).

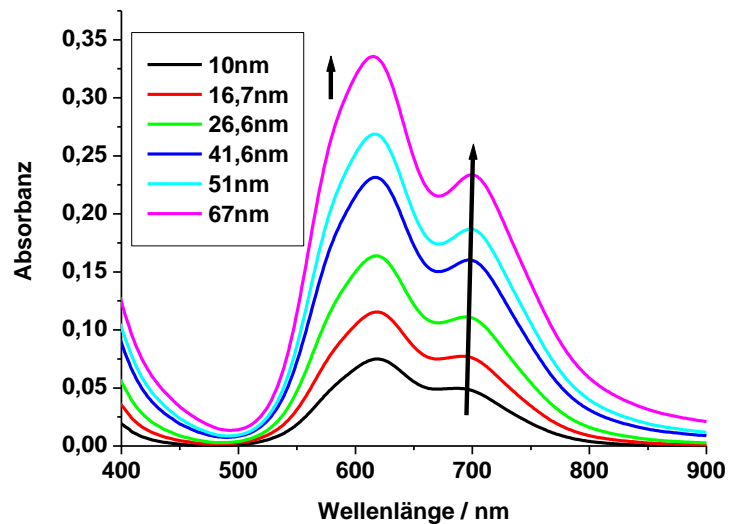


Abbildung 54: Absorbanz von F₄PcZn auf Glas(10- 67nm Schichtdicke)

Bei weiterer Belegung des Substrats mit F₄PcZn verschiebt sich durch weiteres Wachstum der Bande bei 580nm die Lage des Q₁-Maximums in den kürzerwelligen Bereich. Die Lage des Q₂- Maximums bleibt konstant (Abbildung 55). Die zusätzliche Bande, die bei 580nm auftritt, ist auf eine weitere Aufspaltung der Q₁-Bande zurückzuführen.(s.u.)

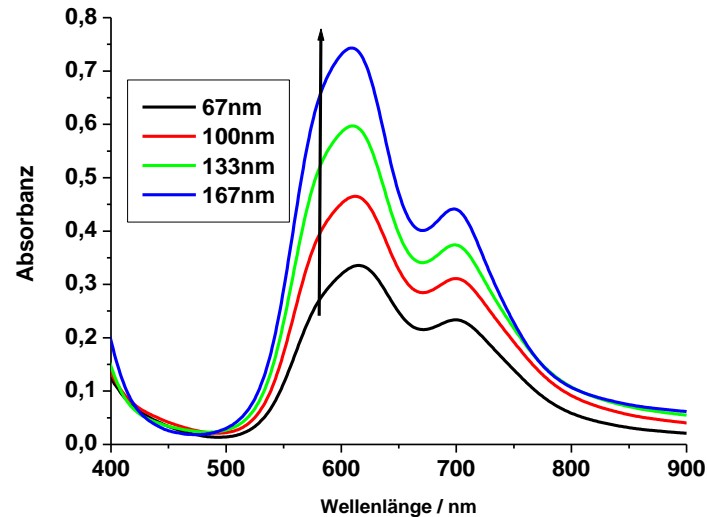


Abbildung 55: Absorbanz von F₄PcZn auf Glas(67-167nm Schichtdicke)

Auch hier sind die Lage der Absorptionsmaxima zur Verdeutlichung nochmals gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abbildung 56).

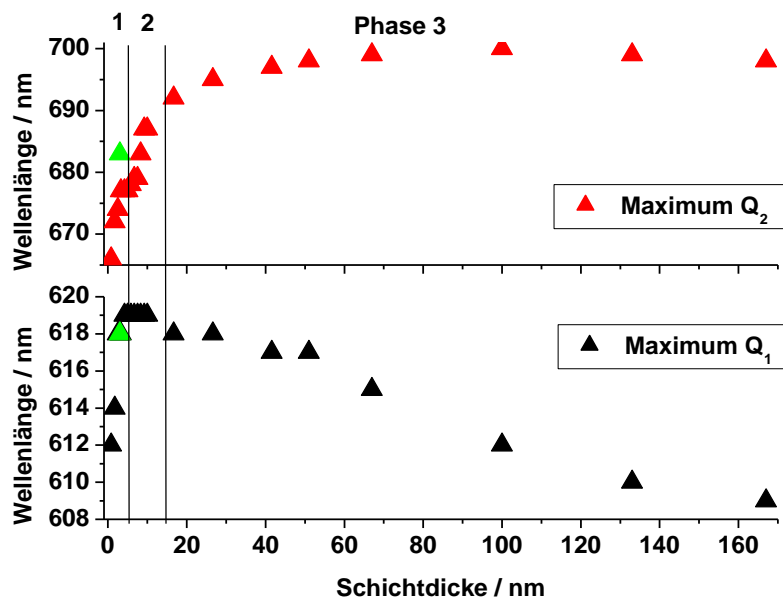


Abbildung 56: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des F₄PcZn während des Wachstums auf Glas mit Vergleich zu einem 3nm Spektrum auf Si (s. Kap. 4.1.2.2.)

Auch beim F₄PcZn sind die drei Phasen des Wachstums, die beim PcZn beschrieben sind erkennbar. Auch hier verschieben sich die Bandenmaxima in Phase 1 aufgrund größerer intermolekularer Wechselwirkungen. In Phase 2 ist die Kristallstruktur ausgeprägt und die Bandenlage bleibt relativ konstant. In Phase 3 erscheint eine zusätzliche Bande bei 580nm. Allerdings ist die Phase 2 kürzer. Während beim PcZn die Phase 2 sich in dem Bereich zwischen 10 und 67 nm erstreckt ist beim F₄PcZn dieser Bereich zwischen 5 und 15 nm beschränkt. Das liegt an dem Auftreten der zusätzlichen Bande bei 580nm schon bei geringeren Schichtdicken.

3.F₈PcZn:

Das Wachstumsverhalten von F₈PcZn auf Glas entspricht in den Transmissionsspektren wiederum dem schon bekannten Verhalten von PcZn: α - Modifikation schon bei sehr geringen Filmdicken, leicht erhöhte Aufspaltung bei größeren Bedeckungen (Abbildung 57). Allerdings ist die Aufspaltungszunahme beschränkt auf die Q₂-Bande. Das Maximum der Q₁-Bande liegt in den ersten 10nm Schichtwachstum konstant im Bereich zwischen 596 und 599nm. Die Lage des Q₂-Maximums verschiebt sich im gleichen Intervall von 685 zu 691nm. Auffällig ist auch die größere Dominanz der Q₁- Bande im Spektrum im Vergleich zum PcZn und F₄PcZn. Sie ist flächenmäßig deutlich größer. Die zusätzliche Schulter, die sich in den Spektren der dickeren Filme von PcZn und F₄PcZn ausbildet, ist bei F₈PcZn schon bei sehr dünnen Bedeckungen zu erkennen. Sie beeinflusst die Lage des Q₁-Maximums schon bei

kleinen Bedeckungen. Somit wird die anfängliche Rotverschiebung wie bei PcZn und F₄PcZn der Q₁-Bande verhindert.

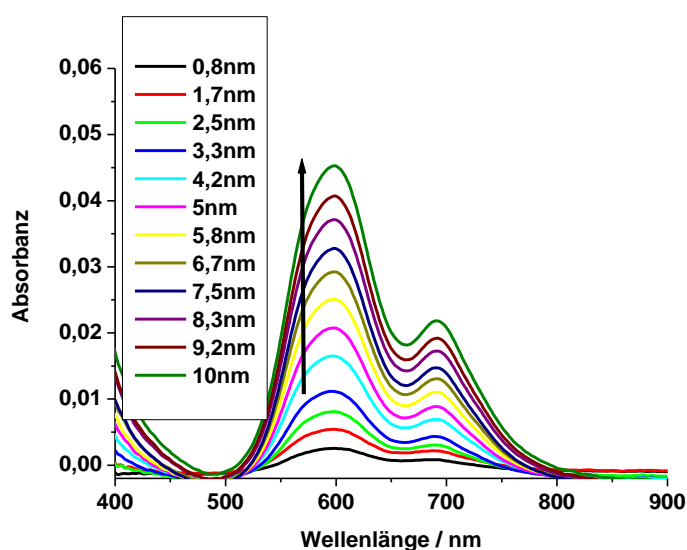


Abbildung 57: Absorbanz von F₈PcZn auf Glas(0,8-10nm Schichtdicke)

Beim weiteren Aufdampfen von F₈PcZn verschiebt sich die Q₁-Bandenmaximum im Gegensatz zu PcZn und F₄PcZn zu größeren Wellenlängen. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich die zusätzliche Schulter in ihrer Lage etwas zu kürzeren Wellenlängen verschiebt und somit das Q₁-Maximum weniger von ihr beeinflusst wird (Abbildung 58).

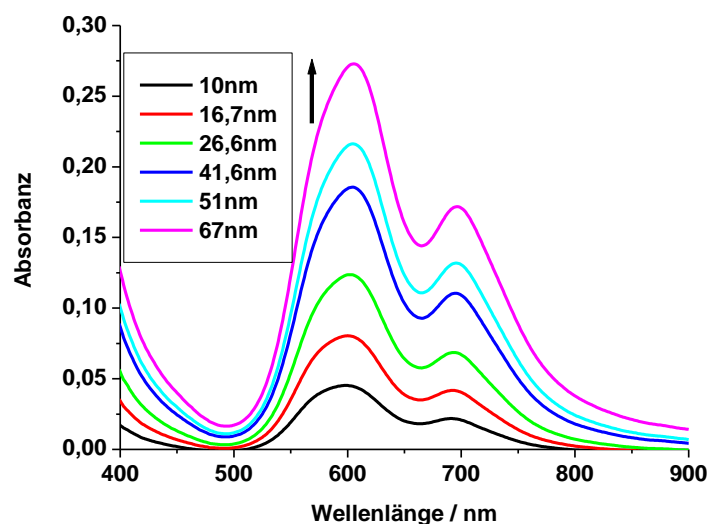


Abbildung 58: Absorbanz von F₈PcZn auf Glas(10-67nm Schichtdicke)

Beim weiteren Filmwachstum bleibt die spektrale Form konstant. Sie ändert sich zwischen 67nm und 167nm nicht mehr (Abbildung 59).

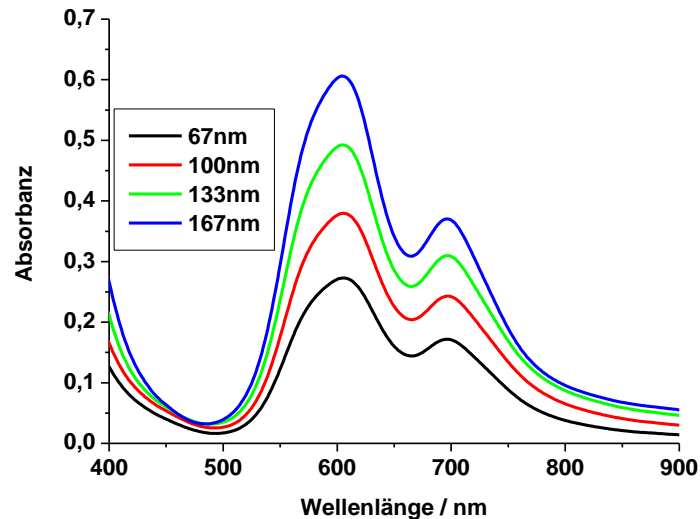


Abbildung 59: Absorbanz von F₈PcZn auf Glas(67-167nm Schichtdicke)

Auch hier sind die Lagen der Q-Bandenmaxima gegen die Filmdicke gezeigt. (Abbildung 60)

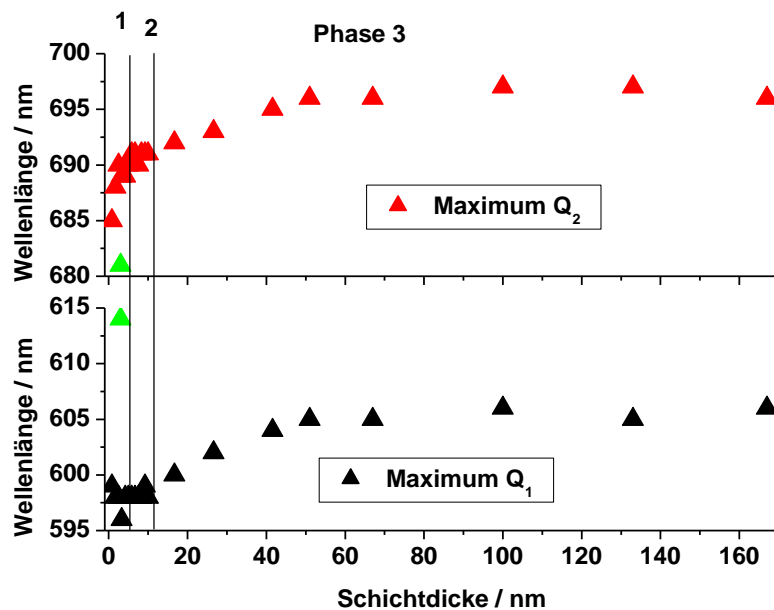


Abbildung 60: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des F₈PcZn während des Wachstums auf Glas mit Vergleich zu einem 3nm Spektrum auf Si (s. Kap. 4.1.2.2.)

Das Q₁-Bandenmaximum verschiebt sich viel geringfügiger als bei PcZn und F₄PcZn. Auch ist die typische starke Verschiebung zu Beginn der Messung geringer. Auch eine Verschiebung des Maximums zu kleineren Wellenlängen bei den dickeren Filmen ist nicht mehr zu beobachten. Eine Erklärung ist die schon bei sehr geringen Filmdicken auftretende zusätzliche Bande bei 570nm. Somit wird die Rotverschiebung des Q₁-Maximums, dass für

PcZn und F₄PcZn deutlich erkennbar ist unterdrückt. Dennoch sind auch hier 3 Phasen erkennbar. Zuerst die Rotverschiebung und Größere Aufspaltung im Bereich bis 5,8nm Filmdicke. Dann der konstante Bereich von 6,7 bis 10nm. Die dritte Phase ist vorhanden, ist aber durch eine Rotverschiebung der Q₁ Bande im Gegensatz zu einer Blauverschiebung dieser Bande bei PcZn und F₄PcZn gekennzeichnet. Das liegt an der Lage der zusätzlichen Bande. Sie verschiebt sich leicht in den kürzerwelligen Bereich und hat dadurch nur einen geringen Einfluß auf die Lage des Q₁-Maximums.

4.F₁₆PcZn:

Die Spektren von F₁₆PcZn zeigen ein von den anderen Fluorophthalocyaninen deutlich verändertes Verhalten. Die Kopplung zwischen den Molekülen ist sehr viel stärker ausgeprägt. Das wird deutlich durch die stärkere Aufspaltung der Q-Bande. Auch verändert sich mit zunehmender Filmdicke das Bandenverhältnis. Die Intensität der Q₁-Bande verstärkt sich. Die vergrößerte Intensität ist durch zusätzliche Banden bei 590 und 700nm zu erklären. . Diese Banden sind zwar auch schon bei geringen Filmdicken im Bereich bis zu 10nm sichtbar, aber sie werden bei größeren Schichtdicken dominant (Abbildung 61). Beim F₁₆PcZn ist im Gegensatz zu den anderen Pcs neben der zusätzlichen Bande im kürzerwelligen Bereich auch deutlich eine zusätzliche Bande im längerwelligen Bereich der Q₁-Bande zu erkennen. Das bestätigt die Annahme, dass es sich nicht um eine zusätzliche Bande handelt, sondern um eine weitere Aufspaltung der Q₁-Bande. Diese zusätzliche Aufspaltung tritt nur bei dickeren Filmen auf. Ganz besonders deutlich ist das beim PcZn. Bei den fluorierten Pcs tritt sie früher auf. Deshalb ist zu vermuten, dass diese Aufspaltung auf zusätzliche Wechselwirkungen zurückzuführen ist, die erst bei dickeren Filmen auftreten. Eine Möglichkeit ist, dass zusätzliche Wechselwirkungen aufgrund von zusammenwachsenden Inseln auftreten. An den Korngrenzen treten zusätzliche Wechselwirkungen auf, die zu einer weiteren Aufspaltung der Q-Bande führen. Eine Besonderheit ist für sehr dünne Filme erkennbar. Die Q₂ Bande ist erst bei einer Bedeckung von 2,5 nm ausgeprägt.

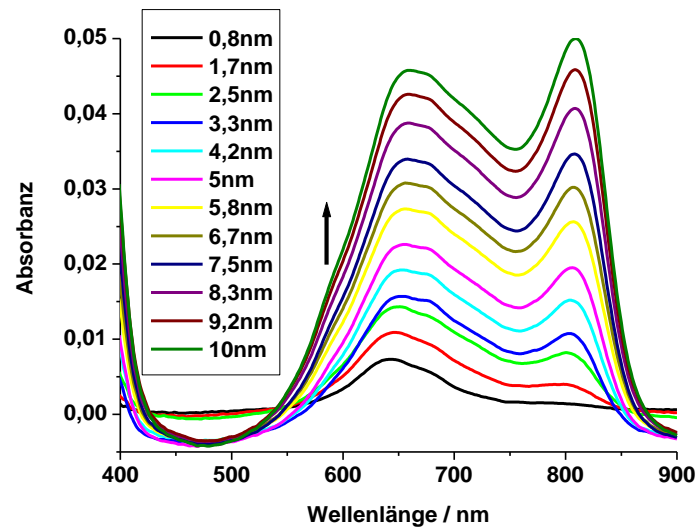


Abbildung 61: Absorbanz von $F_{16}PcZn$ auf Glas(0,8-10nm Schichtdicke)

Bei weiterem Filmwachstum wird die Schulter bei 590nm immer dominanter (Abbildung 62). Die Lagen der Maxima der Q-Banden bleiben konstant.

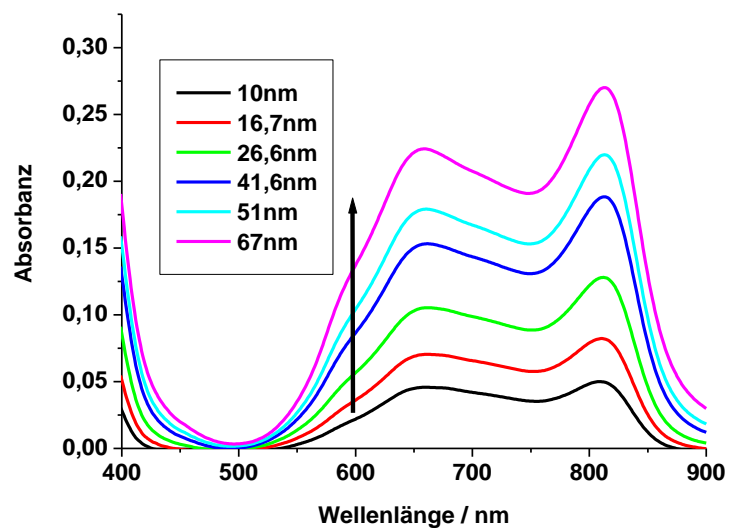


Abbildung 62: Absorbanz von $F_{16}PcZn$ auf Glas(10-67nm Schichtdicke)

Beim weitem Wachstum wird die Bande bei 590 nm so dominant, dass sich das Q_1 -Bandenmaximum zu kürzeren Wellenlängen verschiebt (Abbildung 63).

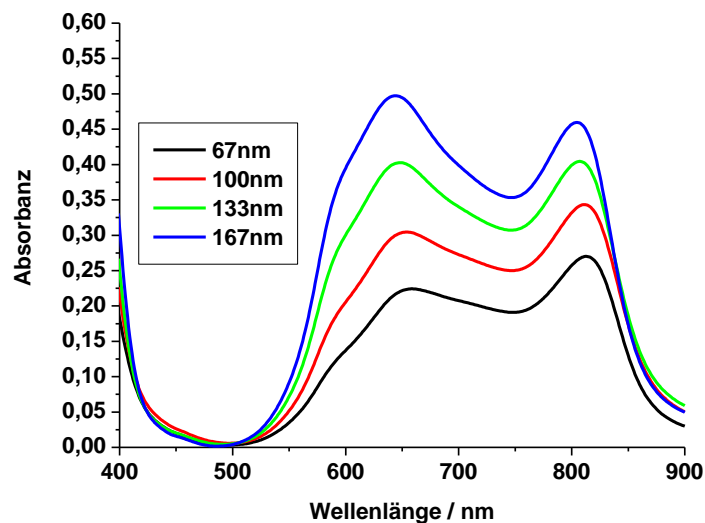


Abbildung 63: Absorbanz von F₁₆PcZn auf Glas(67-167nm Schichtdicke)

Auch für das F₁₆PcZn sind die Lagen der Q-Bandenmaxima nochmals gegen die Schichtdicke aufgetragen (Abbildung 64).

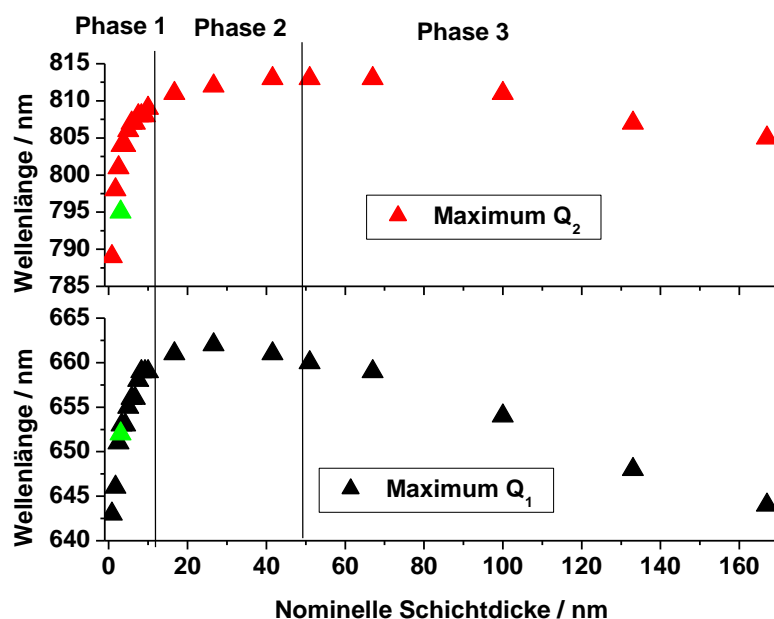


Abbildung 64: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des F₁₆PcZn während des Wachstums auf Glas mit Vergleich zu einem 3nm Spektrum auf Si (s. Kap. 4.1.2.2.)

Auch beim F₁₆PcZn sind die drei bekannten Phasen vom PcZn wieder zu erkennen. In der Phase 1 verschieben sich die Banden aufgrund größerer intermolekularer Wechselwirkungen. Das wird deutlich an den Spektren der sehr dünnen Filme. Das Spektrum des 0,8nm dicken F₁₆PcZn Film zeigt eine ausgeprägtes Maximum bei 645nm. Das Maximum bei 788nm ist kaum ausgeprägt (Abbildung 61). Das Spektrum ähnelt einem Lösungsspektrum Von Pc

(Abbildung 5). Es bestehen nur sehr geringe intermolekulare Wechselwirkungen. In Phase 2 ist die Kristallstruktur ausgeprägt und die Bandenlage bleibt relativ konstant. In Phase 3 wird die zusätzliche Bande bei 590nm dominanter. Dieses führt zu einer Verschiebung des Q_1 -Bandenmaximums. Die zusätzliche Bande bei 590 nm ist auf eine weitere Aufspaltung der Q_1 -Bande zurückzuführen. Das Maximum der Q_2 -Bande verschiebt sich bei großen Filmdicken nicht weiter in den längerwelligen Bereich, obwohl das gesamte Spektrum breiter wird. Deshalb ist anzunehmen, dass es auch in der Q_2 -Bande zu einer weiteren Aufspaltung kommt.

4.1.2. Spektroskopische Untersuchungen der Phthalocyanine auf Polyimid

Die Untersuchungen auf Polyimid wurden analog zu den Messungen auf Glas durchgeführt.

1.PcZn:

Die Spektren von kleinen Bedeckungen von PcZn auf Polyimid sind dadurch gekennzeichnet, dass die Aufspaltung deutlich geringer ist als auf Glas. Das Maximum der Q_1 -Bande ist weit in den längerwelligen Bereich verschoben. Das Maximum der Q_2 -Bande ist gleichzeitig zu geringeren Wellenlängen verschoben. Für den Bereich zwischen 5nm und 26,7nm Schichtdicke ist kein echtes Maximum der Q_2 -Bande mehr vorhanden. Es bildet sich eine Schulter aus. Dieses ist dadurch zu erklären, dass bei dünnen Bedeckungen PcZn ins Polymer eindringt und deshalb nicht mit anderen PcZn-Molekülen wechselwirken kann. Es bleibt im Spektrum ein starker Anteil des Monomerenspektrums sichtbar. Im Monomerenspektrum in DMF ist die Hauptabsorptionsbande bei 670nm. Diese Bande ist bei sehr geringen Bedeckungen von 0,8nm sogar die dominierende Bande. Sie liegt aber aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung bei 680nm. Der Einfluss dieser Bande ist dafür verantwortlich, dass sich die Maxima der Q_1 -und Q_2 -Bande in Richtung 680 verschieben (Abbildung 65).

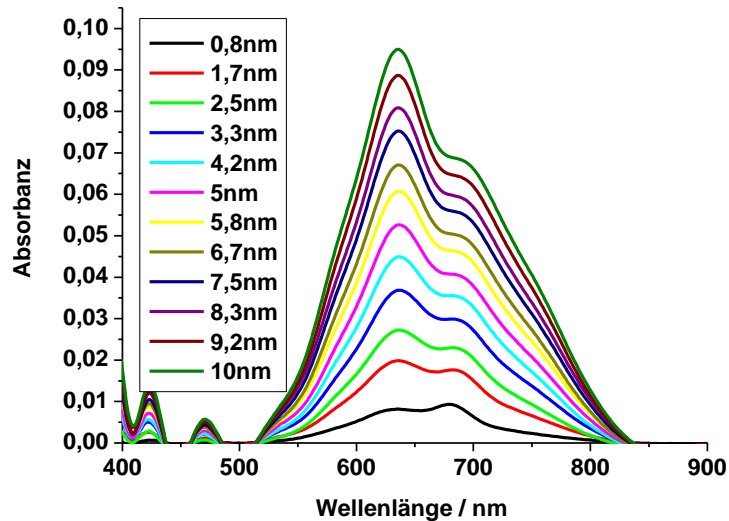


Abbildung 65: Absorbanz von PcZn auf PI (0,8-10nm Schichtdicke)

Beim weiteren Aufwachsen erscheint die schon vom Wachstum auf Glas bekannte zusätzliche Schulter bei 580nm. Die Lösungsmittelbande hat immer noch einen Einfluss und es wird eine weitere zusätzliche Schulter bei 800nm sichtbar. Die Folge daraus ist weiterhin die Verschiebung der Bandenmaxima. (Abbildung 66)

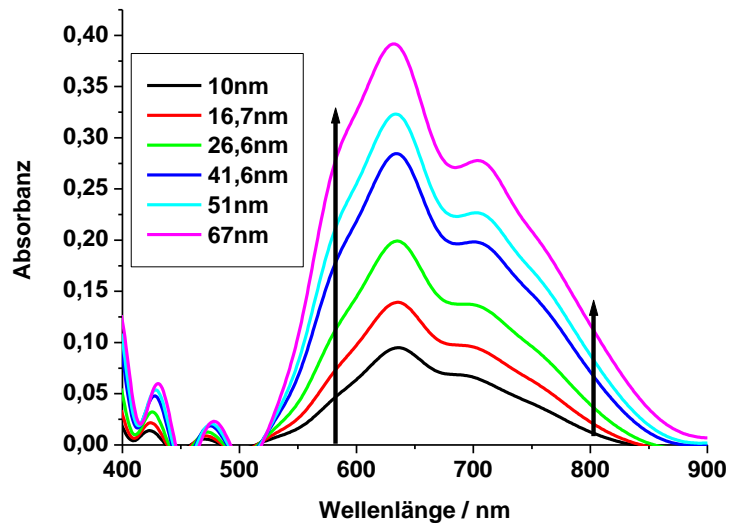


Abbildung 66: Absorbanz von PcZn auf PI (10-67nm Schichtdicke)

Durch weiteres Aufdampfen von PcZn nähert sich das Spektrum dem Spektrum auf Glas immer weiter an, so dass die Form des Spektrums für den 167nm dicken Film mit der Form des gleichdicken Films auf Glas übereinstimmt. Auch die Lage der Q-Bandenmaxima ist fast identisch (Abbildung 67).

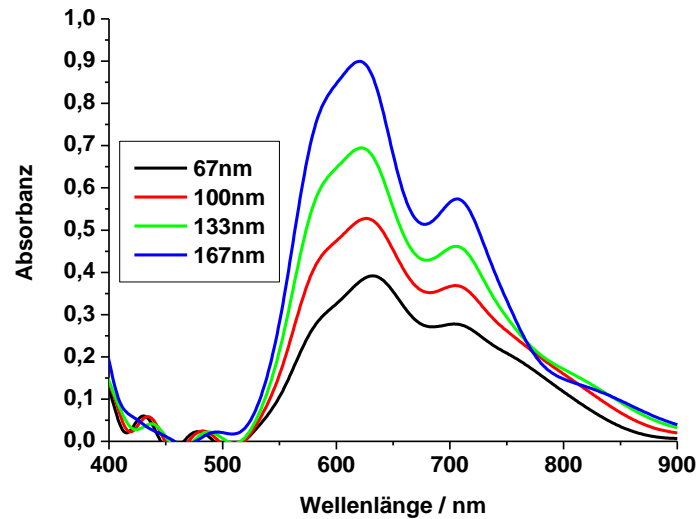


Abbildung 67: Absorbanz von PcZn auf PI (67-167nm Schichtdicke)

Auch hier sollen nochmals die Maxima der Q₁ und Q₂ Bande des PcZn-Spektrums während des Wachstums gezeigt werden (Abbildung 68).

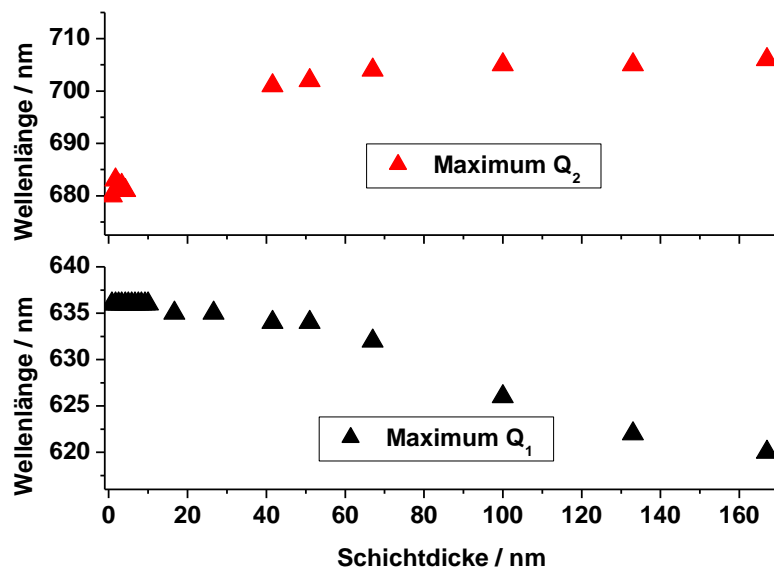


Abbildung 68: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des PcZn während des Wachstums auf PI

Anders als beim Wachstum auf Glas verschiebt sich das Maximum der Q₁-Bande nicht mit zunehmender Filmdicke erst zu größeren Wellenlängen um dann wieder abzusinken, sondern verschiebt sich kontinuierlich zu kleineren Wellenlängen. Dieses ist für kleinere Bedeckungen auf den Einfluss der Lösungsmittelbande und für größere Bedeckungen auf den Einfluss der zusätzlichen Bande bei 580nm zurückzuführen. Das Verhalten des Q₂-Maximums entspricht dem Verhalten auf Glas. Allerdings ist der Grund dafür in der Lage des Maximums im

Lösungsmittelspektrum zu suchen. Er liegt bei fast gleicher Wellenlänge und beeinflusst die Lage des Q_2 -Maximums nur gering.

2.F₄PcZn:

Die Spektren von F₄PcZn auf Polyimid zeigen ein Verhalten, dass PcZn sehr ähnlich ist. Auch hier liegt F₄PcZn bei sehr geringen Filmdicken als gelöst in der Polymermatrix vor. Das wird deutlich an der Form des Spektrums für 0,8nm Bedeckung. Allerdings bleibt dieses Verhalten in den Spektren auch bei Filmdicken von bis zu 10 nm deutlich. Da das Maximum der Lösungsmittelbande nah am Maximum der Q_2 -Bande liegt, verschieben sich die Bandenmaxima im Vergleich zum F₄PcZn auf Glas nur gering. Allerdings verändert sich die Höhe des Maximums. Ist auf Glas der Intensitätsunterschied zwischen Q_1 -und Q_2 -Maximum noch relativ groß, wird er bei F₄PcZn auf PI klein (Abbildung 69). Ähnlich wie beim PcZn ist auch hier die zusätzliche Bande bei 580nm schon bei geringen Bedeckungen zu erkennen.

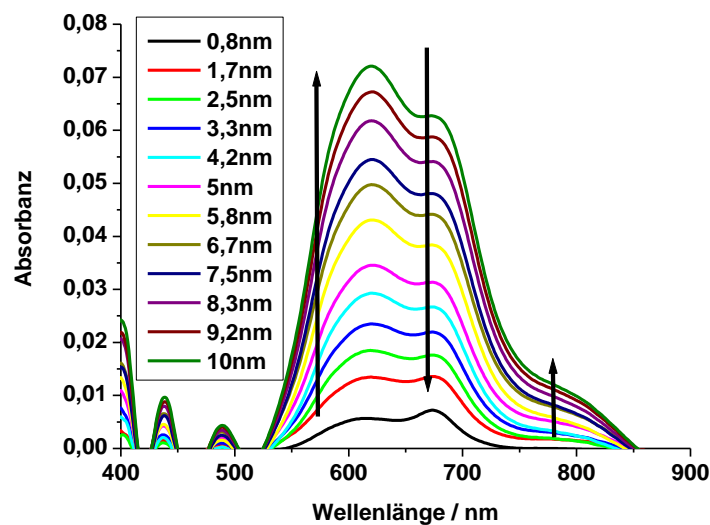


Abbildung 69: Absorbanz von F₄PcZn auf PI (0,8-10nm Schichtdicke)

Beim weiteren Aufdampfen nähert sich das Spektrum immer weiter dem Spektrum der α -Modifikation an. Die Q_1 Bande wird dominant (Abbildung 70).

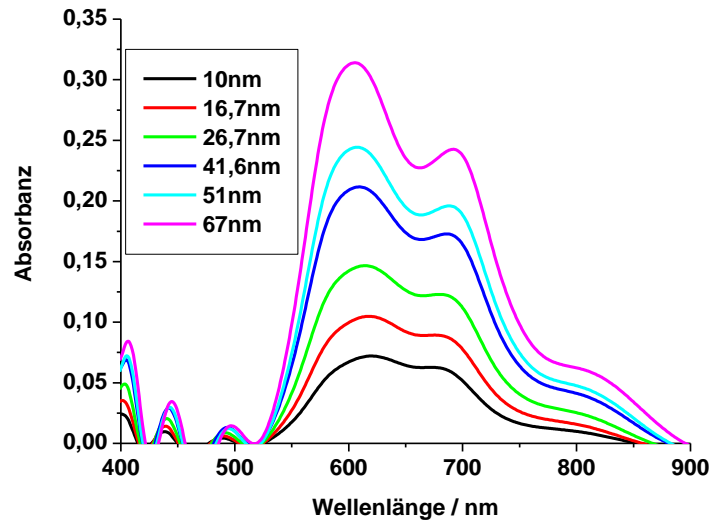


Abbildung 70: Absorbanz von F₄PcZn auf PI (10-67nm Schichtdicke)

Bei noch höheren Bedeckungen gleicht sich das Spektrum immer weiter dem Spektrum auf Glas an. Die Form des Spektrums und die Lage der Bandenmaxima ist bei Schichtdicken von 167nm fast identisch (Abbildung 71).

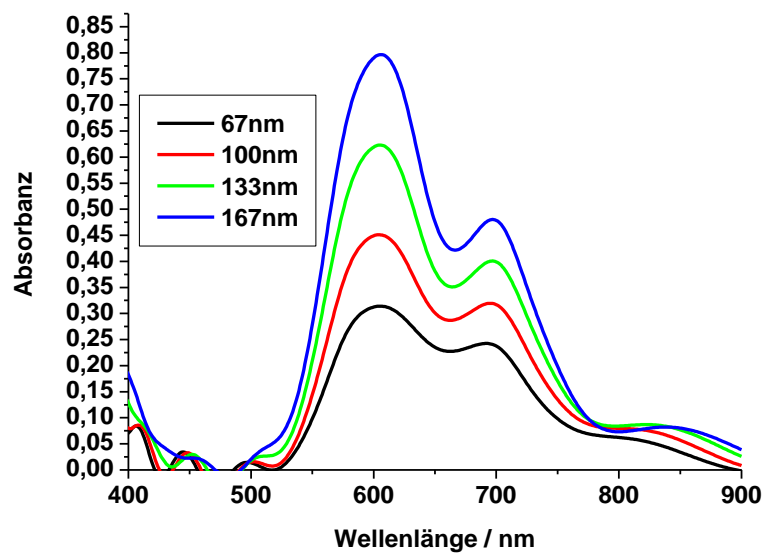


Abbildung 71: Absorbanz von F₄PcZn auf PI (67-167nm Schichtdicke)

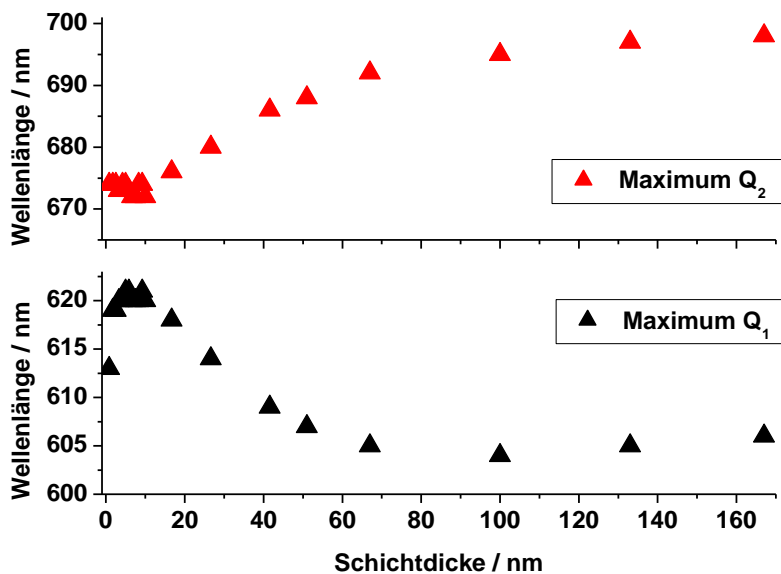


Abbildung 72: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des F₄PcZn während des Wachstums auf PI

Die Lagen des Q₁- Absorptionsmaxima beim Wachstum des F₄PcZn auf PI sind zum Wachstum auf Glas vergleichbar (Abbildung 72). Zuerst erfolgt ein Anstieg zu höheren Wellenlängen, dann ein Bereich, in dem sich die Lage des Absorptionsmaximums nur gering verändert, und dann ein Abfall der Wellenlänge. Der erste Anstieg ist auf die geringen intermolekularen Wechselwirkungen zurückzuführen. Der Bereich, in dem sich die Lage des Maximums gering verändert, ist auch auf Glas zu beobachten. Anschließend verschiebt sich die Lage des Q₁ Maximums zu geringeren Wellenlängen. Das ist auf den verstärkten Einfluss der zusätzlichen Bande bei 580nm zurückzuführen. Allerdings ist diese Verschiebung stärker und auf einen kürzeren Wachstumsbereich beschränkt (10-41,6nm Schichtdicke). Danach bleibt die Lage des Q₂-Bandenmaximums konstant. Die Lage des Q₂- Bandenmaximums entspricht der Lage des Maximums auf Glas. Allerdings ist die Verschiebung zu größeren Wellenlängen nicht so stark. Das liegt an dem größeren Einfluss der Lösungsmittelbande bei geringen Bedeckungen.

3.F₈PcZn:

Das Wachstumsverhalten von F₈PcZn auf PI entspricht in den Transmissionsspektren wiederum dem schon bekannten Verhalten von F₄PcZn: Spektren, die den Spektren der Lösung ähneln bei sehr geringen Schichtdicken. Bei höherer Bedeckung überwiegt die α -Modifikation. Die Intensitätsverteilung der Banden bei geringen Schichtdicken ist aufgrund

des Einflusses der Lösungsmittelbande kleiner als beim Wachstum auf Glas. (Abbildung 73). Die zusätzlichen Banden bei 580nm und 800nm sind schon ausgeprägt.

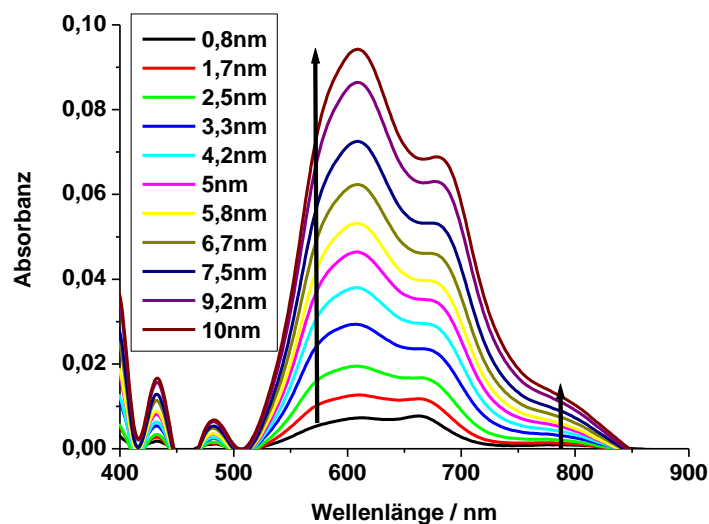


Abbildung 73: Absorbanz von F₈PcZn auf PI (0,8-10nm Schichtdicke)

Bei weiterem Wachstum verändert sich die Form des Spektrums weiter zu den bekannten Spektren auf Glas (Abbildung 74).

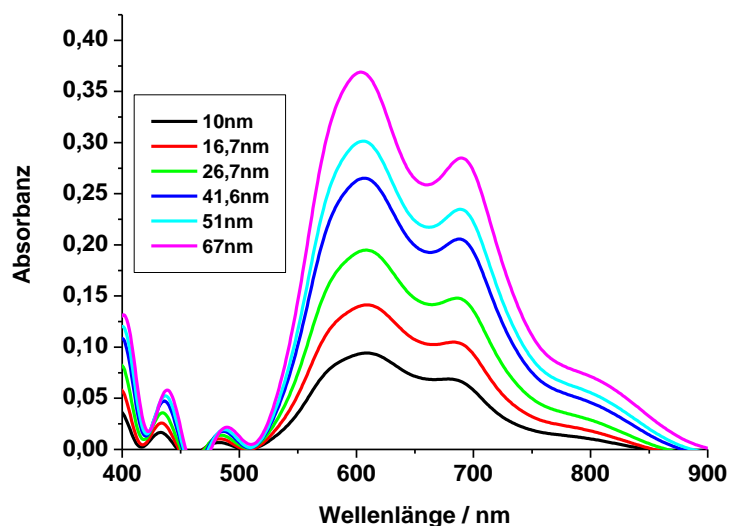


Abbildung 74: Absorbanz von F₈PcZn auf PI (10-67nm Schichtdicke)

Dieser Trend setzt sich auch bei noch größeren Bedeckungen fort (Abbildung 75).

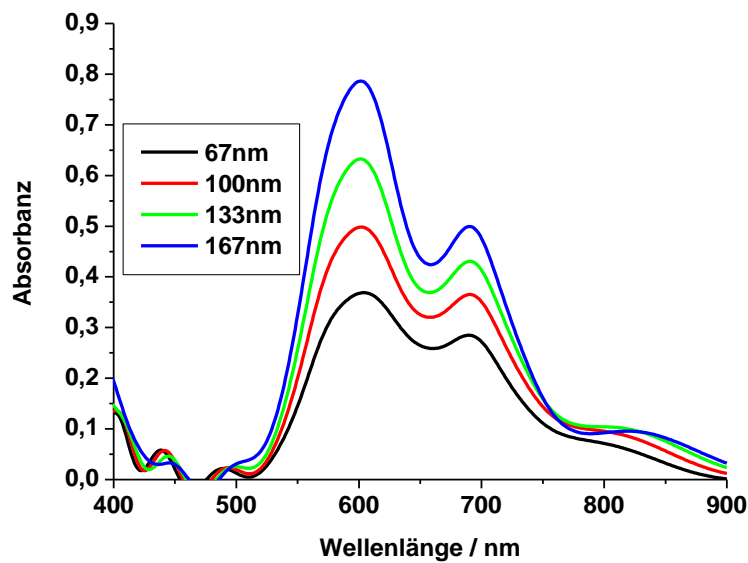


Abbildung 75: Absorbanz von F₈PcZn auf PI (67-167nm Schichtdicke)

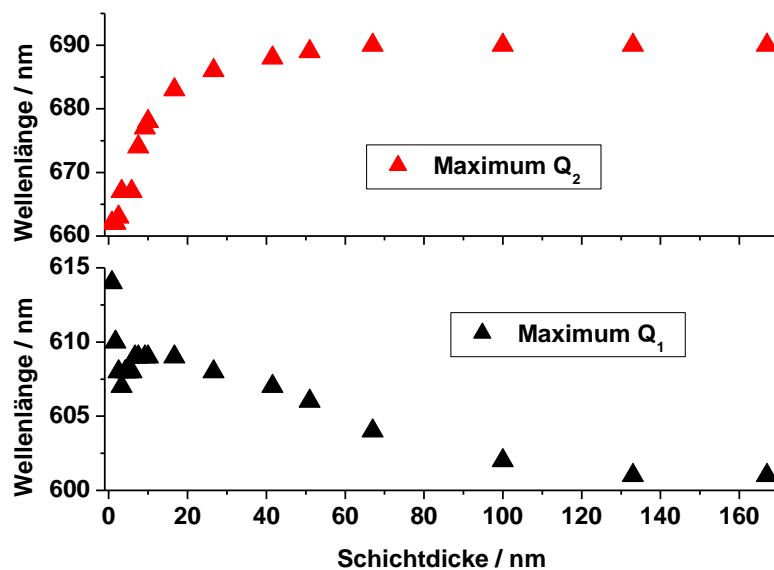


Abbildung 76: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des F₈PcZn während des Wachstums auf PI

Die Lage des Q₂-Bandenmaximums (Abbildung 76) verhält sich durch den Anstieg aufgrund größerer intermolekularer Wechselwirkungen ähnlich wie beim Wachstum auf Glas. Ähnlich wie beim PcZn begünstigt dieses die Lage des Lösungsmittelmaximums im Bereich der Q₂ Bande. Die Lage des Q₁-Bandenmaximums hingegen verschiebt sich im Vergleich zum Wachstum auf Glas zu geringen Wellenlängen. Das ist auf den früheren Einfluss der zusätzlichen Bande bei 580nm zurückzuführen.

4.F₁₆PcZn:

Auch beim F₁₆PcZn zeigen die Spektren bei sehr dünnen Bedeckungen ein deutliches Lösungsspektrum. Bis zu einer Filmdicke von 2,5nm ist ein starker Einfluss des Lösungsmittelspektrums zu erkennen. Schon ab geringer Bedeckung von 3,3nm sind die zusätzlichen Banden bei 590nm und 700nm zu erkennen (Abbildung 77).

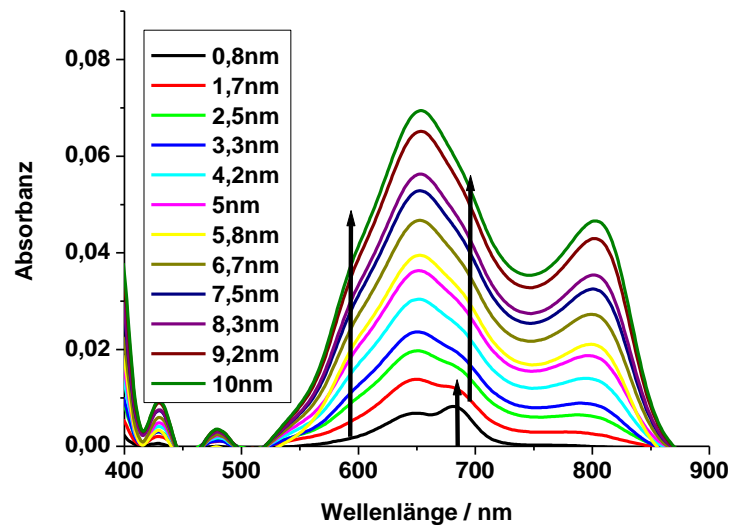


Abbildung 77: Absorbanz von F₁₆PcZn auf PI (0,8-10nm Schichtdicke)

Bei größeren Schichtdicken prägt sich die Bande bei 590nm stärker aus (Abbildung 78).

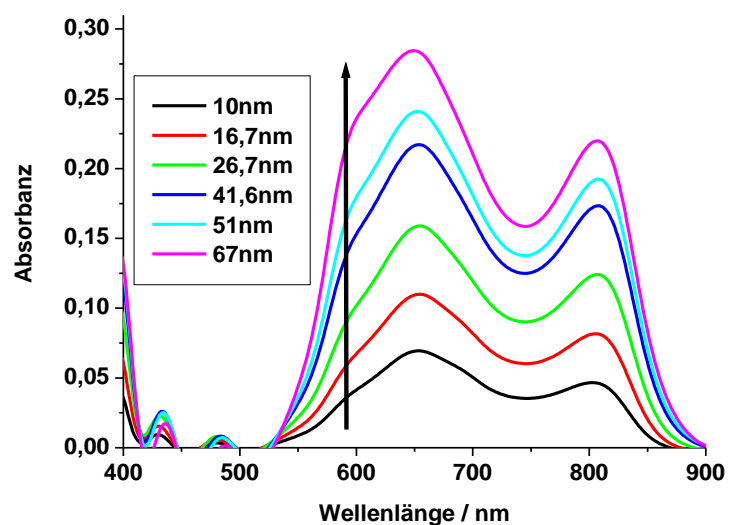


Abbildung 78: Absorbanz von F₁₆PcZn auf PI (10-67nm Schichtdicke)

Bei noch größeren Bedeckungen bleibt die Q_1 Bande anders als bei den Spektren auf Glas, bei denen Q_1 und Q_2 ein ähnliches Maximum erreichen, dominant. Das ist noch immer auf den Einfluss des Lösungsmittelspektrums auf das Gesamtspektrum zurückzuführen. Hier ist die zusätzliche Bande bei 590nm noch dominanter als bei $F_{16}PcZn$ auf Glas (Abbildung 79).

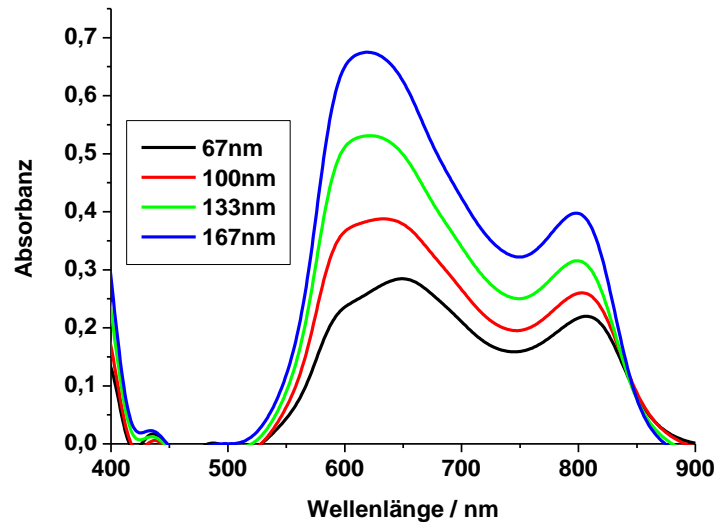


Abbildung 79: Absorbanz von $F_{16}PcZn$ auf PI (67-167nm Schichtdicke)

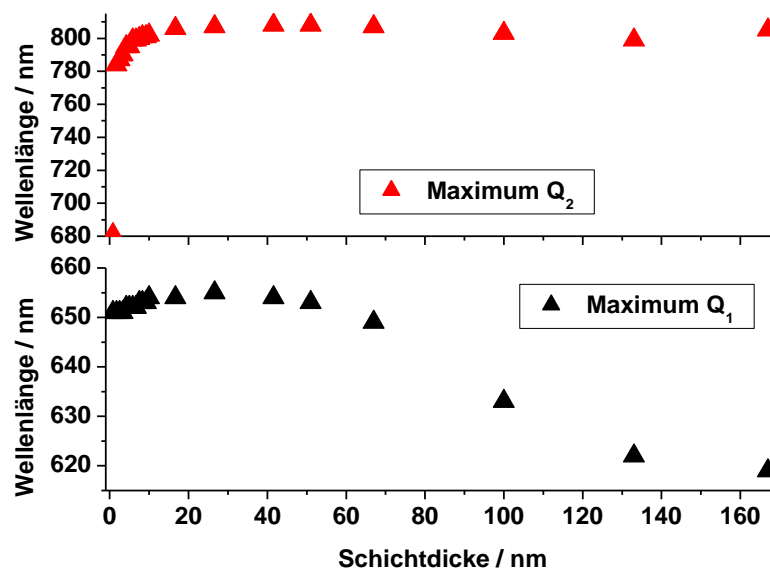


Abbildung 80: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des $F_{16}PcZn$ während des Wachstums auf PI

Die Lage des Q_1 -Bandenmaximums (Abbildung 80) wird bis zu einer Schichtdicke von 66nm durch das Lösungsspektrum und die zusätzliche Bande bei 700nm dominiert. Danach hat die zusätzliche Bande bei 590nm einen stärkeren Einfluss, so dass sich das Maximum zu

kleineren Wellenlängen verschiebt. Das Q₂-Bandenmaximum wird durch das Lösungsspektrum nur bei kleinen Bedeckungen beeinflusst. Ab 20nm Schichtdicke ist die Lage des Maximums konstant.

4.2. Reflexionsspektroskopische Untersuchungen auf Si

4.2.1. Temperaturbeständigkeit von PcZn auf Si / Reflexionsmessungen bei großem Winkel

Der Einsatz von Phthalocyaninen auf Siliziumoberflächen und vor allem der Einsatz in Kompositmaterialien wird stark durch die Temperatur bestimmt. Da die Kompositmaterialien im Vakuum und unter Temperaturbehandlung hergestellt werden, muss bestimmt werden bis zu welcher Grenztemperatur Organische Halbleiter auf den Oberflächen verbleiben. Es wurden für diese Versuche zwei Modellverbindungen gewählt, die aus den Berechnungen (s.Kap.2.1.2) als viel versprechend hervorgegangen sind. Zum einen wurde das unsubstituierte PcZn, zum anderen das unsubstituierte Zinktetraphenylporphyrin als Vertreter ganzer Stoffgruppen verwendet. Es wurden als Substrat sowohl wasserstoffterminierte als auch sauerstoffterminierte Siliziumwafer benutzt. In sind die AFM Aufnahmen des sauerstoffterminierten Siliziumwafers dargestellt. Das Substrat ist sehr glatt. Die Rauigkeit beträgt ca. 4nm. Nach dem Ätzen durch die Kombination aus Flußsäure und Ammoniumfluorid, wie in Kapitel 3.1.2 Substrate beschrieben erhöht sich die Rauigkeit auf 10nm (Abbildung 82).

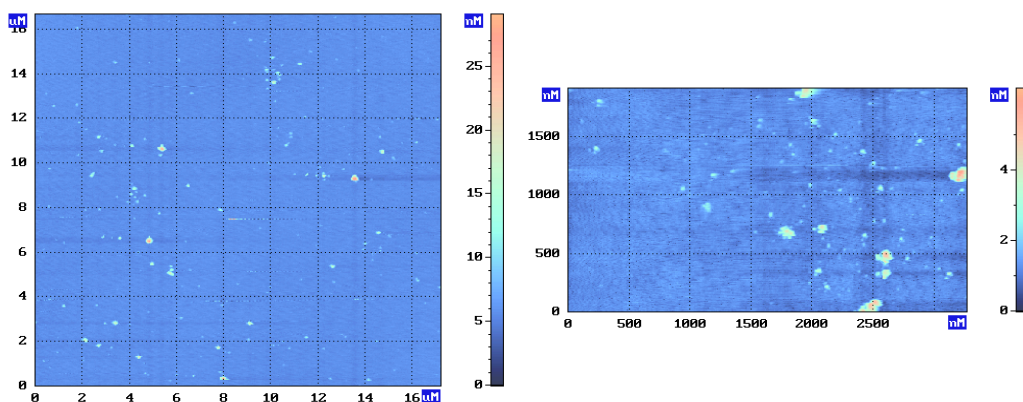


Abbildung 81: AFM- Abbildungen des Silizium Wafers. Gereinigt mit Aceton , Rauigkeit 1 nm

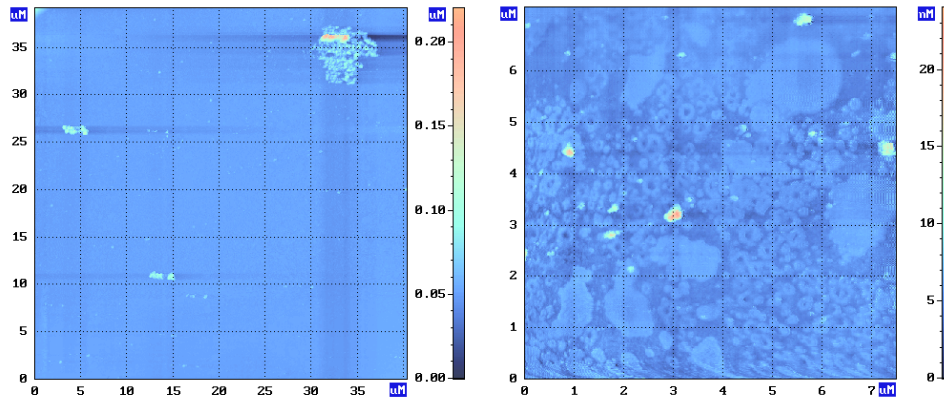


Abbildung 82: AFM- Abbildungen des geätzten Siliziums, Rauigkeit 10nm

Die Wafer wurden auf verschiedene Temperaturen erwärmt und mit den Farbstoffen in der Kammer 1 bedampft.

Das Substrat wurde auf einem heizbaren Kupferblock befestigt und die Temperatur des Substrates sowohl durch einen Thermoelement im Kupferblock als auch einen Pt 100 Temperatursensor auf der Probe bestimmt. Der organische Halbleiter wurde aus einem Bornitridtiegel unter der Probe aufgedampft. Die Änderung der Reflexion ist ein Maß für die Schichtdicke auf dem Substrat. Ändert sich die Reflexion durch Aufdampfen nicht, ist die Grenztemperatur der Abscheidung überschritten. Durch die Quatzmikrowaage konnte die Abscheidung kontrolliert werden. Dabei wurden folgende Grenztemperaturen der Abscheidung bestimmt (Tabelle 6). Im selben Versuchsaufbau wurden auch die Grenztemperaturen des Abdampfens bestimmt. Das ist die Temperatur, bei der schon abgeschiedener organischer Halbleiter sich wieder vom Substrat abdampft. Dazu wurde bei Aufdampfgrenztemperatur ein 50nm dicker Halbleiterfilm aufgebracht und die Temperatur des Kupferblocks soweit erhöht, dass spektroskopisch ein Abdampfen verfolgt werden konnte. Die Messkurven für das Aufdampfen und das Abdampfen von ZnPc auf Silizium sind in den Abbildung 83 und Abbildung 84 gezeigt. Die Grenztemperaturen des Abdampfens sind in Tabelle 4 dargestellt.

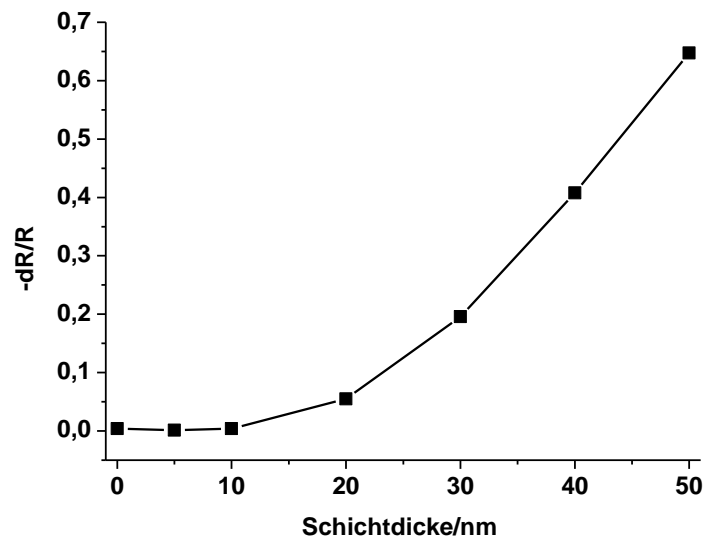


Abbildung 83: Differentielle Reflexionsänderung von PcZn auf wasserstoffterminiertem Si in Abhängigkeit der Schichtdicke bei 45° Einstrahlwinkel und 500nm Wellenlänge. Substrattemperatur 250°C

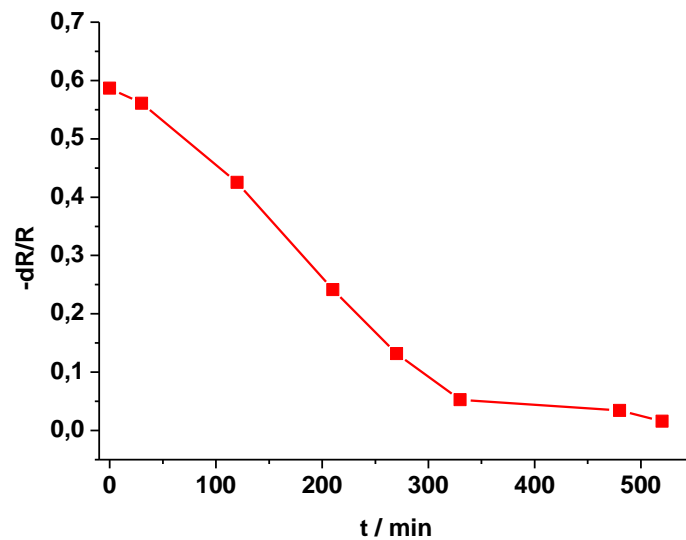


Abbildung 84: Differentielle Reflexionsänderung eines PcZn-Films auf wasserstoffterminiertem Si bei 300° C während des Abdampfens. Wellenlänge 500nm 45° Einstrahlwinkel

Tabelle 6: Grenztemperaturen des Aufdampfens und Abdampfens auf wasserstoffterminiertem Si.

	Grenztemperatur Abscheidung	Grenztemperatur Abdampfen
ZnPc	250°C	300°C
ZnTPP	200°C	250°C

Die Messungen zeigen deutlich, dass die Temperaturen der Substrate nicht mehr als 250°C bei Phthalocyaninen und 200°C bei Tetraphenylporphyrinen erreichen dürfen. Bestehende Filme dürfen 50 Kelvin höher belastet werden. Das ist eine wichtige Messgröße für die Kompositherstellung. Da teilfluorierte und perfluorierte Phthalocyanine aus eigenen Erfahrungen mit der Sublimation von Pcs eine 10-20 °C höhere Sublimationstemperatur haben, ist bei diesen auch mit einer 10-20 °C höheren Grenztemperatur zu rechnen.

4.2.2. Spektroskopie auf Wafern (Reflexionsspektroskopie)

Aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeiten zur Messung von Reflexionsspektren bei großen Winkeln (2.3.2. Reflexionsspektroskopie) wurde die Kammer 3 neu aufgebaut, in der Reflexionsspektren bei kleinen Winkeln (3°) gemessen werden können. Die Vakuumkammer ist in Kapitel 3.3.2. Reflexionsspektroskopie beschrieben. Hier werden die Messungen der Reflexionsspektroskopie auf Si den Messungen in Transmission auf Glas gegenübergestellt. Wie in Kapitel 2.3.2. Reflexionsspektroskopie beschrieben sind die Reflexionsspektren bei kleinem Winkel qualitativ vergleichbar mit Absorptionsspektren in Transmission. Man kann deshalb leicht die aus Transmissionsmessungen gewonnenen Daten mit denen aus Reflexionsmessungen vergleichen. Hier sollen die Spektren gegenübergestellt und dann die Ergebnisse diskutiert werden.

1.PcZn:

Bandenlage und Bandenintensitätsverteilung der Spektren von dünnen Bedeckungen mit PcZn sind für Si und Glas fast identisch. Daraus folgt, dass die Aussagen, die aus den Transmissionsspektren von PcZn auf Glas getroffen wurden, auch für PcZn auf Si zutreffen. PcZn wächst schon in dünnen Bedeckungen in der α -Modifikation auf. Die Bandenaufspaltung nimmt aufgrund stärkerer 3-dimensionaler Kopplung zu. Allerdings ist diese Zunahme auf Glas langsamer als auf Silizium. Die Lagen der Maxima auf Silizium betragen bei einer Bedeckung von 3nm 627nm und 697 nm. Bei der fast gleich dicken Bedeckung auf Glas sind die Lagen leicht verschoben. Sie liegen bei 625nm und 682nm. Diese Differenz wird kleiner, wenn man sich die Lage bei größeren Bedeckungen ansieht. So verschieben sich die Lagen bei 10nm Schichtdicke schon auf 628nm und 694nm. Also wird deutlich, dass das Wachstum von PcZn auf Glas und Silizium prinzipiell sehr ähnlich verläuft. Allerdings wird die oben beschriebene Ausbildung der Kristallstruktur schneller erreicht. Dies ist auf die höhere Rauigkeit des Glassubstrates zurückzuführen und die damit geringeren

intermolekularen Wechselwirkungen (Abbildung 85). Zur Verdeutlichung ist die Bandenlage eines 3nm dicken Films auf Silizium als grüner Punkt in Abbildung 52 eingefügt.

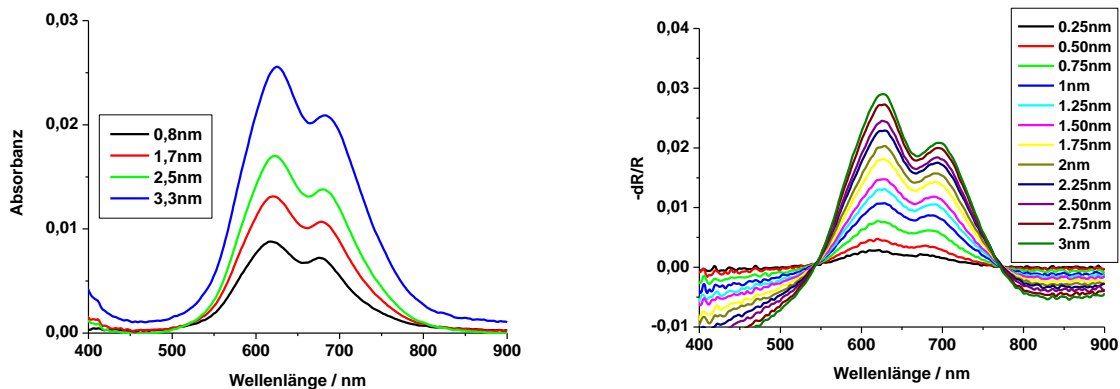


Abbildung 85 : Absorbanz von PcZn auf Glas (links) und Differenzielle Reflexion von PcZn auf Si bei einem Winkel von 3°

Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum, das in Transmission gemessen wurde, zeigt das differentielle Reflektionsspektrum in den Bereichen von 400nm bis 500nm und 770nm bis 900nm ein Absinken der Werte in den negativen Bereich. Das liegt daran, dass in diesen Bereichen das Phthalocyanin nicht absorbiert. Allerdings absorbiert das Substrat in diesen Bereichen. Da jetzt Licht am Pc reflektiert wird und nicht mehr absorbiert werden kann, steigt hier die Reflexion an. Das führt zu negativen Werten im Spektrum. Das gilt für alle Pcs.

2.F₄PcZn:

Wie schon bei PcZn gezeigt, verhalten sich auch die Spektren von F₄PcZn auf Glas und Si sehr ähnlich. Bandenlage und Bandenaufspaltung sind sehr gut vergleichbar. Auch F₄PcZn wächst in der α -Modifikation auf. Die Bandenaufspaltung nimmt mit wachsender Bedeckung leicht zu. Die Bandenmaxima auf Silizium liegen bei einer Bedeckung von 3nm bei 618nm und 683 nm. Auf Glas liegen sie bei 3,3nm bei 618 und 677nm bei 8,3nm Schichtdicke bei 619 und 683nm. Also ist auch hier beim Wachstum auf Silizium die Ausbildung der Kristallstruktur etwas früher als beim Wachstum auf Glas zu beobachten. Auch hier ist dieses durch die erhöhte Rauigkeit des Glases zurückzuführen (Abbildung 86). Zur Verdeutlichung ist die Bandenlage eines 3nm dicken Films auf Silizium als grüner Punkt in Abbildung 56 eingefügt.

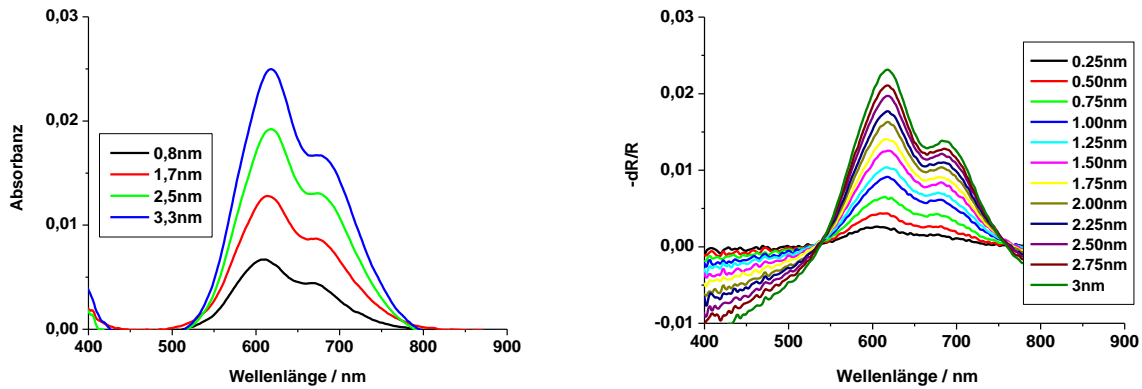


Abbildung 86: Absorption von F_4PcZn auf Glas (links) Differentielle Reflexion von F_4PcZn auf Si bei einem Winkel von 3°

3. F_8PcZn :

Anders als bei den anderen Phthalocyaninen ist die Form der Spektren bei F_8PcZn beim Wachstum auf Glas und Silizium stark unterschiedlich. Beim Wachstum auf Silizium ist das typische Spektrum der α -Modifikation zu erkennen. Beim Wachstum auf Glas ist die Q_1 -Bande sehr dominant (Abbildung 87). Das führt dazu, dass das Maximum der Q_1 -Bande eines 3,3nm dicken Films auf Glas bei 596 nm liegt, das Q_1 Maximum eines 3nm dicken Films auf Silizium bei 614nm. Auch das Q_2 Maximum ist unterschiedlich für Silizium (681nm) und Glas (689nm). Zur Verdeutlichung sind die Bandenlagen auf Silizium als grüner Punkt in Abbildung 60 eingefügt.

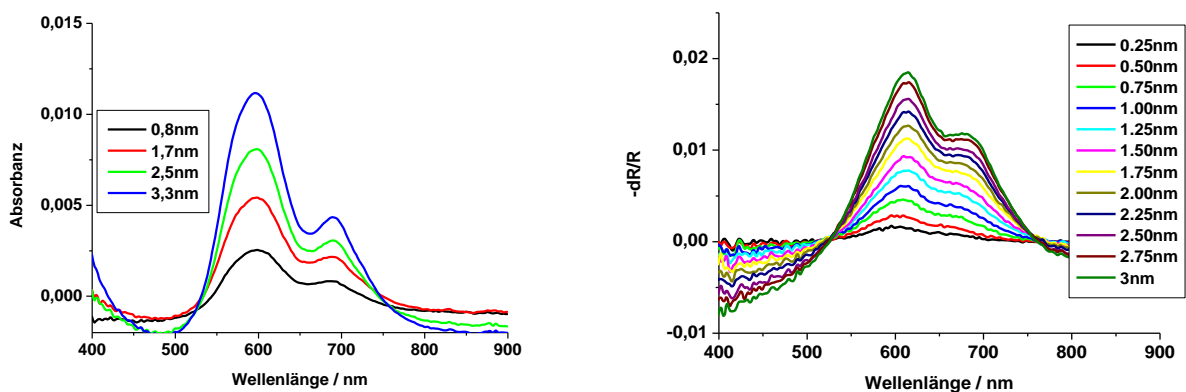


Abbildung 87: Absorption von F_8PcZn auf Glas (links) und Differentielle Reflexion von F_8PcZn auf Si bei einem Winkel von 3°

3. $F_{16}PcZn$:

Beim Vergleich von $F_{16}PcZn$ auf Glas und Silizium fallen nur kleine Unterschiede auf. Die Form und Bandenlage der Spektren von $F_{16}PcZn$ auf Glas und Silizium sind sehr ähnlich.

Allerdings ist die Aufspaltung hier bei geringen Bedeckungen auf Silizium etwas kleiner als auf Glas. Das Q_1 -Maximum ist bei 652nm auf Si statt bei 653nm und das Q_2 -Maximum bei 795nm statt bei 804nm bei einer Bedeckung von 3nm bzw. 3,3nm (Abbildung 88). Auch diese Werte sind zur besseren Vergleichbarkeit als grüne Punkte in Abbildung 64 dargestellt.

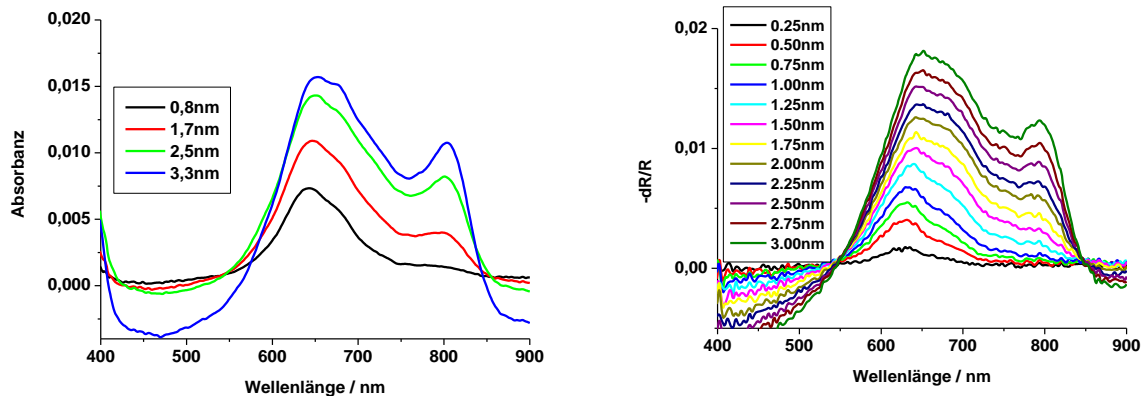


Abbildung 88: Absorption von $F_{16}PcZn$ auf Glas (links) und Differenzielle Reflexion von $F_{16}PcZn$ auf Si bei einem Winkel von 3°

Allgemein lässt sich sagen, dass der unterschiedliche Substrateinfluss sich auf die geringere Rauigkeit des Siliziumsubstrates zurückführen lässt. Somit ist auch hier eine prinzipielle Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Substrate gegeben.

Des Weiteren wurden Absorptionsspektren in Transmission auf einem amorphen Siliziumsubstrat auf Glas, das in der Arbeitsgruppe von Marinus Küst am HMI in Berlin von Ossam Abdallah hergestellt wurde, während des Wachstums gemessen. Die Siliziumauflage war $2\mu m$ dick und sehr rau. So sind diese Messungen nur bedingt mit den obigen zu vergleichen. Auch sind die Proben nur wenig transparent. Dadurch ist auch das starke Rauschen im Bereich zwischen 400 und 500nm zu erklären (Abbildung 89). $PcZn$ bildet auch schon in sehr kleinen Substratbedeckungen auf dem rauhen Siliziumsubstrat Kristallite der α -Modifikation. Allerdings ist die Bandenaufspaltung noch nicht sehr ausgeprägt. Die Begründung hierzu liefert die starke Rauigkeit des Substrats. Es kann sich bei kleinen Bedeckungen kein geordneter Film ausbilden. Die Absorptionsmaxima eines 0,8nm dicken Films liegen bei geringeren Wellenlängen als dickere Filme. Die Q_1 -Bande liegt bei 605 nm und die Q_2 -Bande ist nur als Schulter zu erkennen. Diese Bereiche sind vergleichbar mit dem Lösungsspektrum in DMF, wo das $PcZn$ ein Absorptionsmaximum bei 670nm besitzt und die Bande des ersten Schwingungsangeregten Zustandes sich bei 607 nm befindet. Die Bandenaufspaltung wird mit weiterem Filmwachstum größer. Die Lage der Q_1 -Bande

verschiebt sich bis zu einer Filmdicke von 10 nm zu einem Wert von 613nm und bleibt dann konstant. Die Q₂ Bande bleibt nur als Schulter erkennbar (Abbildung 89).

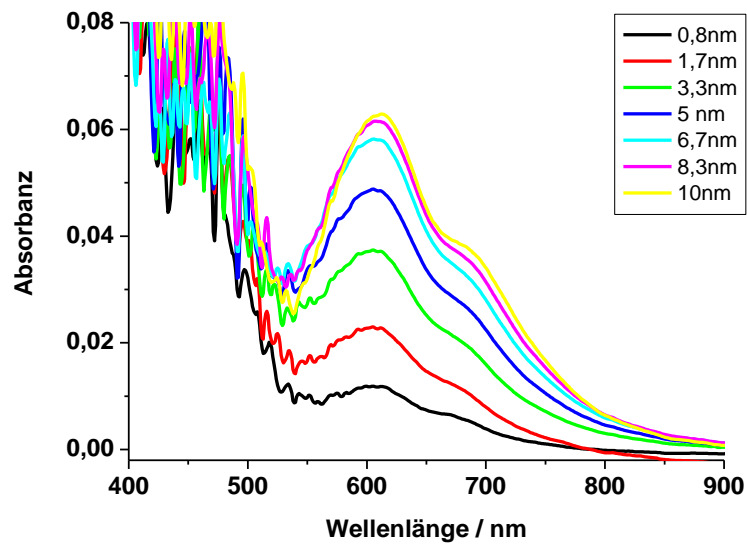


Abbildung 89: Absorbanz von PcZn auf amorphem Silizium

Das Maximum der Q₁ Bande bleibt bei weiterem Filmwachstum zwischen 10 und 33 nm konstant bei 613nm. Die Q₂ Bande ist erst bei einer Schichtdicke von 26,7nm eine echte Bande. Vorher ist nur eine Schulter erkennbar (Abbildung 90).

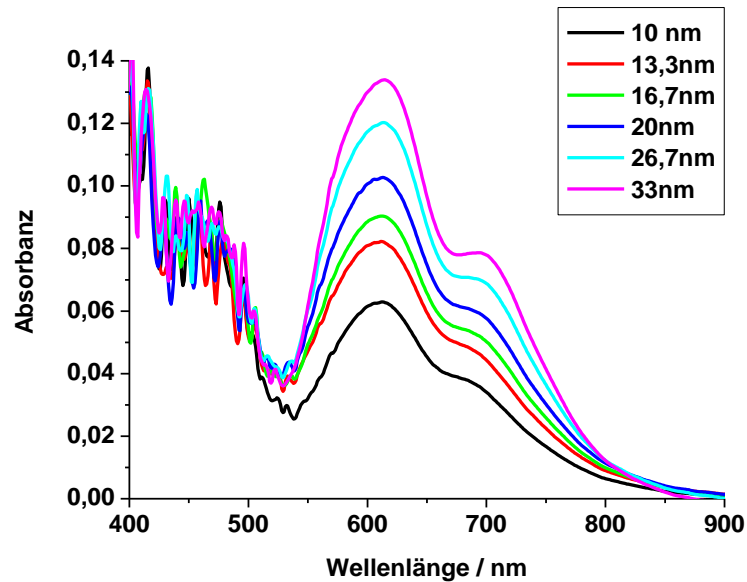


Abbildung 90: Absorbanz von PcZn auf amorphem Silizium

Bei noch größeren Schichtdicken bleibt das Maximum der Q₁ Bande konstant. Die Lage des Maximums der Q₂ Bande verschiebt sich zu größeren Wellenlängen (Abbildung 91).

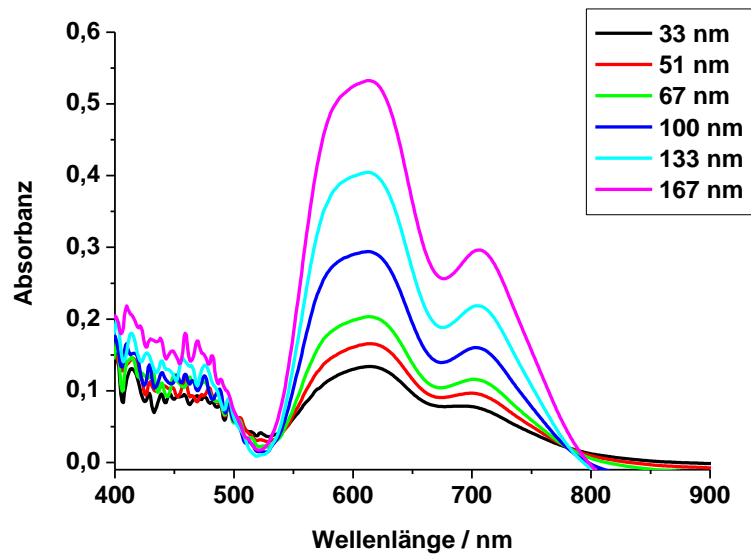


Abbildung 91: Absorbanz von PcZn auf amorphem Silizium

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 92 nochmals die Lage der Absorptionsmaxima beim Wachstum auf dem amorphem Silizium aus Berlin dargestellt.

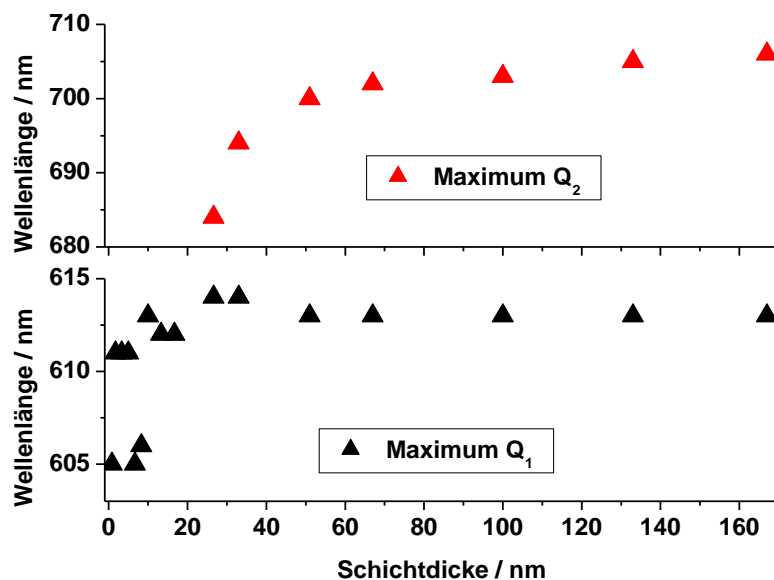


Abbildung 92: Lage der Absorptionsmaxima in der Q-Bande des PcZn während des Wachstums auf amorphem Silizium

In dem Bereich bis zu einer Schichtdicke von 50nm folgt die Lage des Q_1 Maximums keinem klaren Trend. Sie pendelt zwischen 605 und 614 nm. Danach bleibt sie stabil bei 613 nm. Der Wert für das Wachstum auf Glas beträgt 620nm bei einer Schichtdicke von 167nm. Auch das

Q₂ Maximum entspricht ab 50 nm dem Wachstum auf Glas. Hier ist der Unterschied der stabilen Maximalagen noch geringer (710nm Glas, 706nm a-Si). Die Unterschiede des Wachstums von PcZn auf amorphem Silizium und auf Glas sind hauptsächlich auf die unterschiedliche Rauigkeit zurückzuführen. Es bildet sich erst später die bekannte Volumenstruktur aus. Die starke Dominanz der Q₁-Bande in den Spektren ist auch eine Folge der Rauigkeit. Somit ist auch zu erklären, warum die Q₁-Bande beim F₈PcZn auf Glas dominanter ist als auf Si. Die Oberfläche ist rauher. Das gleiche gilt für die Messungen auf Polyimid. Hier ist die Q₁-Bande bei allen Messungen dominant. Das ist verständlich, da ein Eindringen von Pc in das Polymer in den ersten Lagen keinen geschlossenen Film zulässt, ähnlich wie eine hohe Rauigkeit.

4.3. Ellipsometrie

Es wurden Messungen von PcZn, F₄PcZn, F₈PcZn und F₁₆PcZn auf den Si(111) Wafern durchgeführt. Dafür wurden Filme der einzelnen Pcs in drei verschiedenen Schichtdicken präpariert. Die Schichtdicken waren nominal: 10nm, 30nm und 50 nm. Die in den Tabellen abweichenden Schichtdicken kommen aus der ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung. Die optischen Konstanten wurden aus Messungen der verschiedenen Schichtdicken an der TU Chemnitz (S. Herrmann Abt. D. Zahn) bei Einfallswinkeln von 65°, 70° und 75° bestimmt. Im folgenden sind der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k für zwei Spezialfälle angegeben. Im ersten Fall befindet sich die Polarisationssebene des einfallenden Lichts in der Substratebene (in plane), im zweiten Fall ist die Polarisationssebene orthogonal zur Substratebene (out of plane). Durch die Messung dieser Spezialfälle kann aus den Intensitäten ein mittlerer Winkel der Phthalocyanine zur Substratoberfläche nach der Formel:

Formel 42:
$$\gamma = \arctan\left(\frac{I_{outofplane}}{I_{inplane}}\right)$$

berechnet werden. Außerdem ist es möglich die Filmdicke zu bestimmen. Um die Rauigkeit des Films dabei zu berücksichtigen, bedient man sich im Modell einer gedachten zusätzlichen Schicht auf dem eigentlichen Halbleiter, die nur zur Hälfte aus Pc besteht. Die Dicke dieser Schicht ist die berechnete Rauigkeit (SR). Die Schichtdicke der simulierten Spektren setzt sich aus der Filmdicke des Halbleiters und der halben Rauigkeit zusammen.

PcZn:

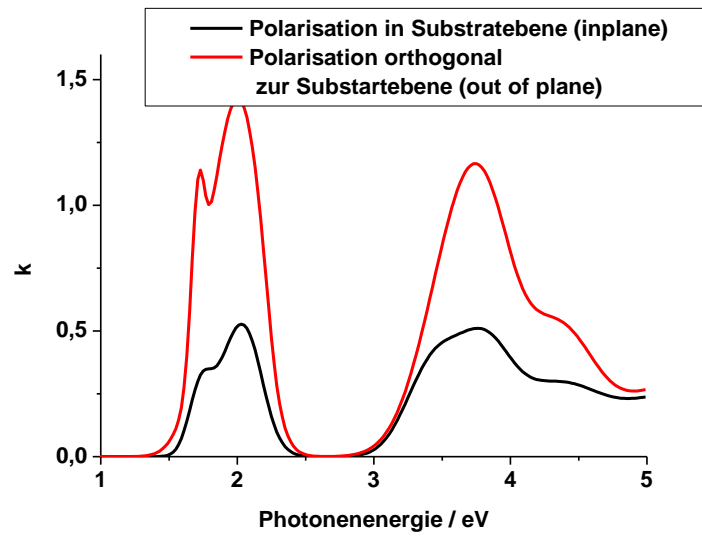


Abbildung 93: Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient k von PcZn auf Si

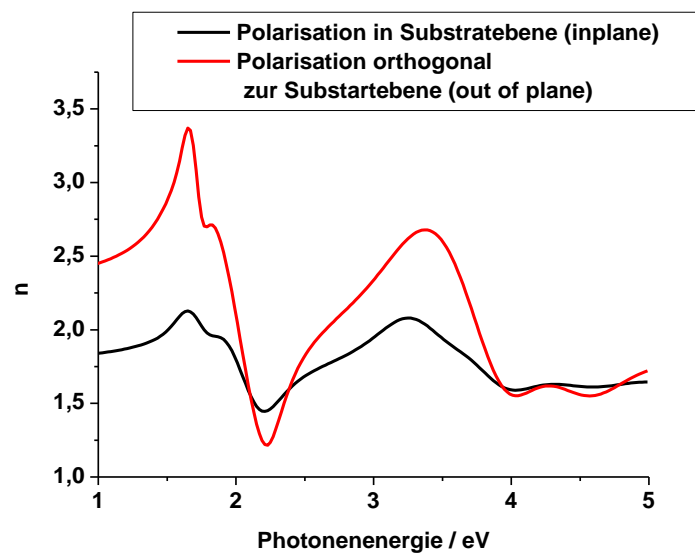


Abbildung 94: Wellenlängenabhängiger Brechungsindex n von PcZn auf Si

Tabelle 7: PcZn auf Si

PcZn auf Si/SiO2			Winkel Molekül/Substrat
Probe	Schichtdicke /nm	SR / nm	$\gamma = \arctan(I_{out}/I_{in})$
1	11.4±0.1	2.1±0.1	65.0° (Peaks bei 1.94 eV)
2	32.9±0.1	6.9±0.2	
3	46.4±0.1	11.8±0.1	
Anmerkung: 3 Proben gekoppelt (α = 65°, 70°, 75°)			

Die aus den ellipsometrischen Messungen von PcZn auf Si erhaltenen optischen Konstanten sind in Abbildung 93 und Abbildung 94 dargestellt. Daraus kann ein mittlerer Winkel der PcZn Moleküle zur Substratoberfläche von 65 ° bestimmt werden. Die bestimmten optischen Konstanten wurden außerdem dafür genutzt ein Absorptionsspektrum zu simulieren (Abbildung 95).

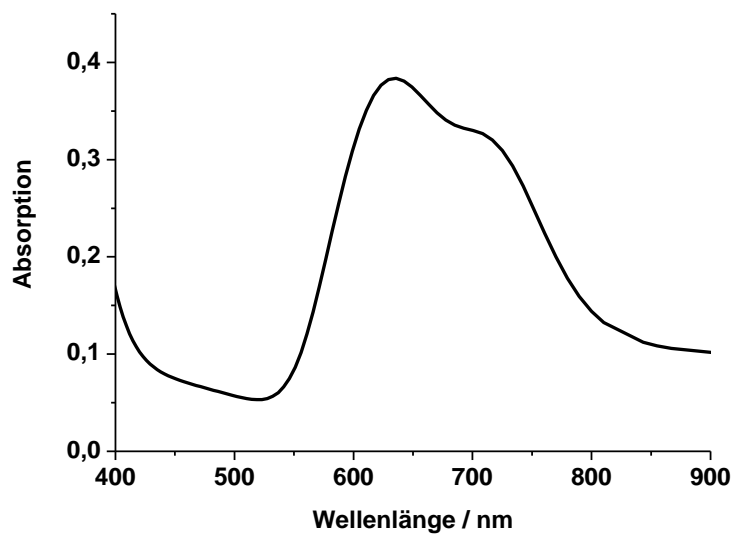


Abbildung 95: Simuliertes Absorptionsspektrum 52,3 nm PcZn auf Glas

Das Absorptionsspektrum des PcZn auf Glas in den wesentlichen Merkmalen mit dem simulierten Spektrum aus der Ellipsometrie überein. Genauere Betrachtungen siehe auch Tabelle 11.

F₄PcZn:

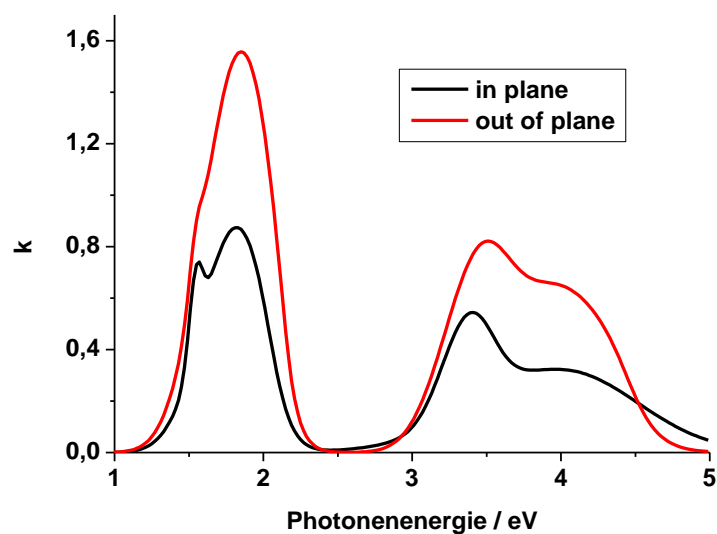


Abbildung 96: Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient k von F₄ PcZn auf Si

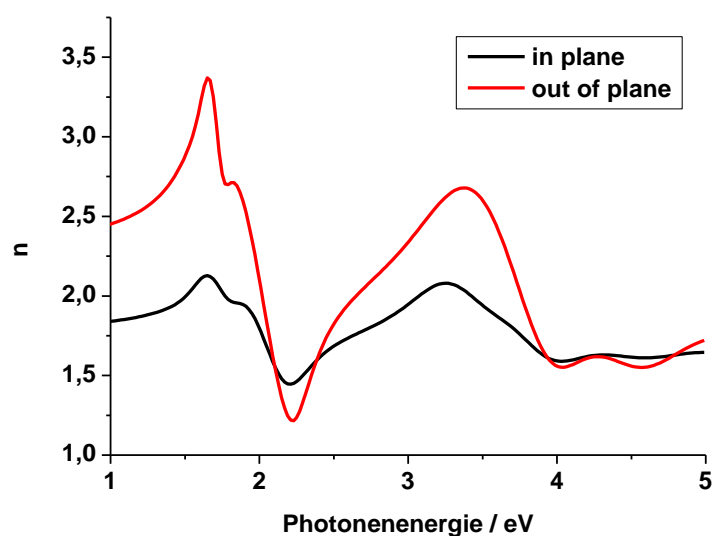


Abbildung 97: Wellenlängenabhängiger Brechungsindex n von F₄ PcZn auf Si

Tabelle 8: F₄PcZn auf Si

F ₄ PcZn auf Si/SiO ₂			Winkel Molekül/Substrat
Probe	Schichtdicke /nm	SR / nm	$\gamma = \arctan(I_{\text{out}}/I_{\text{in}})$
1	11.6±0.2	0±0.2	74.0° (Peaks bei 1.93 eV)
2	33.9±0.2	5±0.4	
3	46.5±0.1	11.4±0.1	
Anmerkung: 3 Proben gekoppelt (α = 65°, 70°, 75°)			

Die optischen Konstanten von F_4PcZn auf Si sind in Abbildung 96 und Abbildung 97 dargestellt. Der mittlere Winkel der F_4PcZn Moleküle zur Substratoberfläche beträgt 74° . Wiederum wurde ein Absorptionsspektrum simuliert (Abbildung 98).

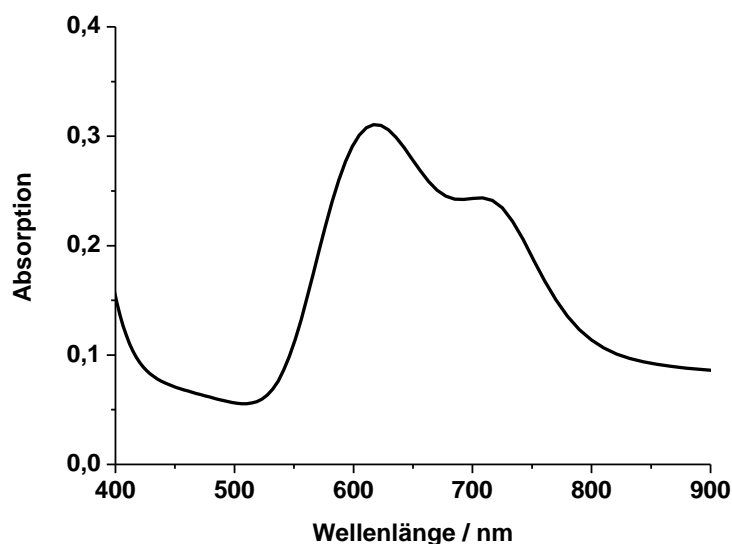


Abbildung 98: Simuliertes Absorptionsspektrum 52,2 nm F_4PcZn auf Glas

Für das Absorptionsspektrum des F_4PcZn auf Glas gibt es wesentliche Übereinstimmungen mit dem simulierten Spektrum aus der Ellipsometrie. Genauere Betrachtungen siehe auch Tabelle 11.

F_8PcZn :

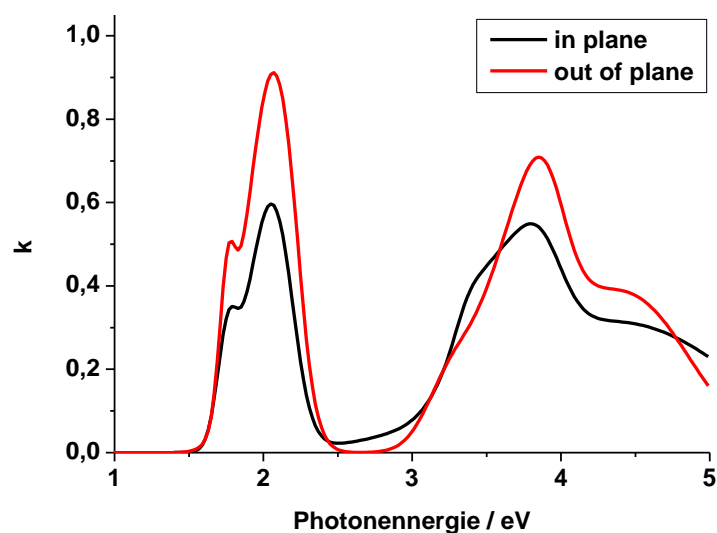


Abbildung 99: Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient k von F_8PcZn auf Si

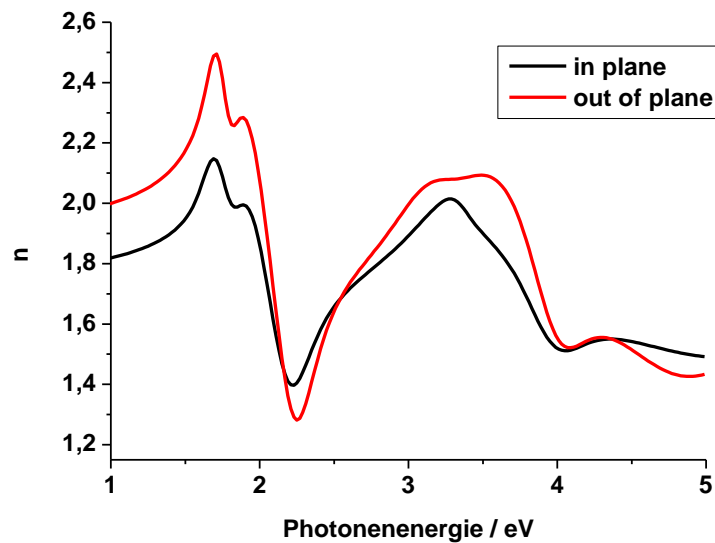


Abbildung 100: Wellenlängenabhängiger Brechungsindex n von F_8PcZn auf Si

Tabelle 9: F_8PcZn auf Si

F ₈ PcZn auf Si/SiO ₂			Winkel Molekül/Substrat
Probe	Schichtdicke /nm	SR / nm	$\gamma = \arctan(I_{out}/I_{in})$
1	9.2 _{+0.1}	2.1 _{+0.1}	58.9° (Peaks bei 2.0 eV)
2	27.4 _{+0.1}	5.3 _{+0.2}	
3	39.3 _{+0.1}	8.6 _{+0.1}	
Anmerkung: 3 Proben gekoppelt (α = 65°, 70°, 75°)			

Es wurden wiederum die optischen Konstanten von F_8PcZn auf Si ermittelt. Diese sind in Abbildung 99 und Abbildung 100 dargestellt. Daraus kann ein mittlerer Winkel der F_8PcZn Moleküle zur Substratoberfläche von 58,9° bestimmt werden. Das daraus simulierte Spektrum ist in Abbildung 101 dargestellt.

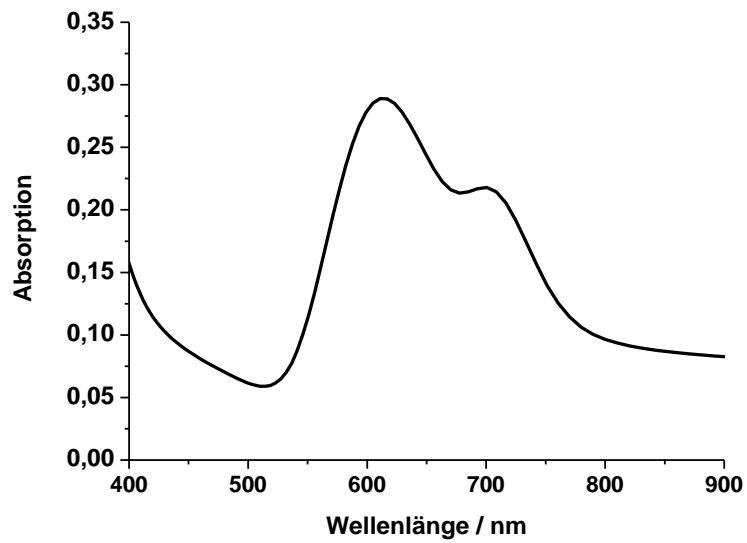


Abbildung 101: Simuliertes Absorptionsspektrum 43,6 nm F_8PcZn auf Glas

Wie schon beim $PcZn$ und F_4PcZn gibt es große Übereinstimmungen zwischen Absorptionsspektrum des F_8PcZn auf Glas mit dem simulierten Spektrum aus der Ellipsometrie (s. Tabelle 11).

$F_{16}PcZn$:

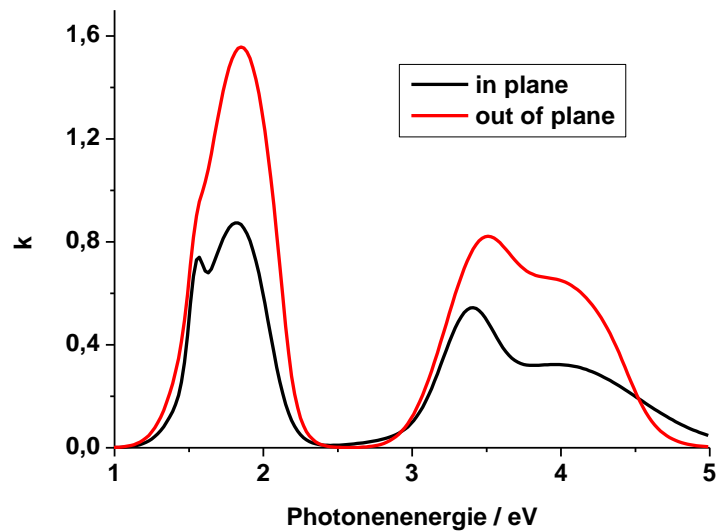


Abbildung 102: Wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient k von $F_{16}PcZn$ auf Si

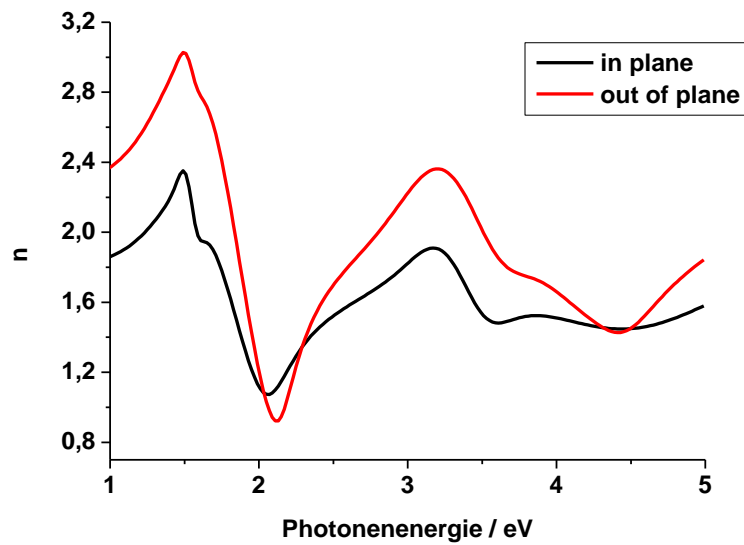


Abbildung 103: Wellenlängenabhängiger Brechungsindex n von $F_{16}PcZn$ auf Si

Tabelle 10: $F_{16}PcZn$ auf Si

F ₁₆ PcZn auf Si/SiO ₂			Winkel Molekül/Substrat
Probe	Schichtdicke /nm	SR / nm	$\gamma = \arctan(I_{out}/I_{in})$
1	8.6 _{+0.1}	1.7 _{+0.2}	66.5° (Peaks bei 1.73 eV)
2	26.5 _{+0.3}	2.0 _{+0.5}	
3	40.1 _{+0.6}	2.0 _{+0.8}	
Anmerkung: 3 Proben gekoppelt (α = 65°, 70°, 75°, 80°)			

Aus den optischen Konstanten von $F_{16}PcZn$ auf Si (Abbildung 102 und Abbildung 103) konnte wiederum ein Spektrum simuliert werden (Abbildung 104). Daraus kann ein mittlerer Winkel der F_4PcZn Moleküle zur Substratoberfläche von $66,5^\circ$ bestimmt werden.

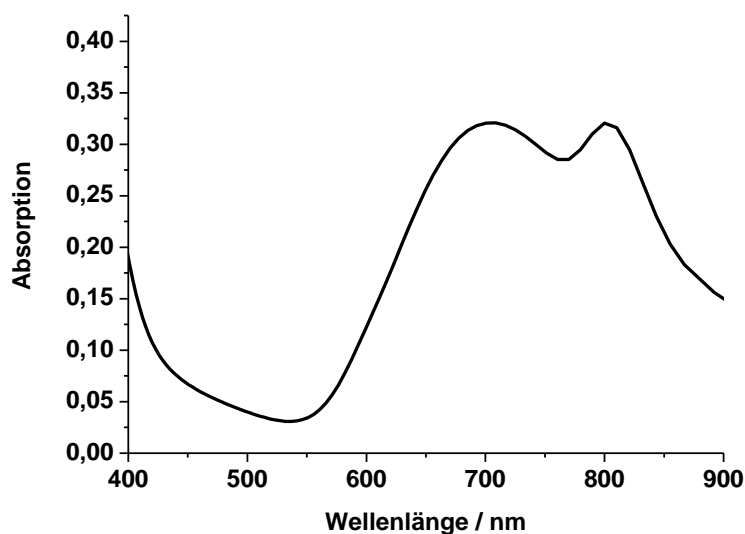


Abbildung 104: Simuliertes Absorptionsspektrum 41,1 nm F₁₆PcZn auf Glas

Das Absorptionsspektrum des F₁₆PcZn auf Glas weicht deutlich vom simuliertem Spektrum aus der Ellipsometrie ab. Die Bandenlage und die Bandenintensitäten sind deutlich verschoben (Tabelle 11).

Zur besseren Vergleichbarkeit sollen hier noch mal die Peaklagen und Intensitäten der auf Glas gemessenen Spektren (Abbildung 50, Abbildung 54, Abbildung 58, Abbildung 62) und der simulierten Spektren verglichen werden. Dabei werden nur die jeweils dicksten Filme berücksichtigt.

Tabelle 11:

Molekül	Q1 gemessen	Q2 gemessen	Nominale Schichtdicke	Q1 simuliert	Q2 simuliert	Schichtdicke aus Ellipsometrie
PcZn	628nm	709nm	51nm	630nm	715nm	52,3nm
F ₄ PcZn	617nm	698nm	51nm	617nm	711nm	52,2nm
F ₈ PcZn	605nm	696nm	51nm	612nm	704nm	43,6nm
F ₁₆ PcZn	660nm	813nm	51nm	699nm	805nm	41,1nm

Die generellen Formen der simulierten Spektren des PcZn, F₄PcZn und F₈PcZn stimmen mit den gemessenen überein. Das zeigt, dass die optischen Konstanten für diese Phthalocyanine sehr exakt ermittelt werden konnten. Allerdings ist deutlich eine Verschiebung der

Bandenlage zu höheren Wellenlängen zu erkennen. Dabei ist die Verschiebung für die längerwellige Q_2 -Bande deutlich größer als für die Q_1 -Bande. Das liegt daran, dass zur Optimierung des Modells zur Beschreibung der optischen Konstanten immer der intensitätsstärkste Peak die Grundlage für das Modell bietet, also die Parameter in der Modellierung so gewählt werden, dass sie diesen Peak optimal beschreiben. Durch die Breite des Spektrum der Phthalocyanine wird der Fehler größer je weiter man sich von diesem Peak entfernt. Zur Bestimmung der optischen Konstanten für das $F_{16}PcZn$ wurde als Referenzpeak nicht die Q_1 -Bande wie bei den anderen PCs sondern die Q_2 -Bande verwendet, da sie eine größere Intensität zeigt. Dadurch ist die Übereinstimmung für die Lage des Q_2 -Maximums deutlich besser als für das Q_2 -Maximum. Da bei dieser Modellierung der Referenzpeak nicht zentral im Spektrum liegt ist der Fehler deutlich größer.

4.4. Leitfähigkeit der PcZn Filme

PcZn:

Der prinzipielle Verlauf der Stromkurve des PcZn beim Aufwachsen zeigt eine Erhöhung des Stroms mit der aufgedampften Menge an Material. Der Anstieg ist bei kleinen Bedeckungen geringer als bei größeren Bedeckungen. Dieses nichtlineare Verhalten kann nicht durch ein reines Lagenwachstum erklärt werden. Vielmehr ist eine Erklärung nur durch ein kombiniertes Lagen- und Inselwachstum möglich.⁸⁹ Wobei das Materialverhältnis in Inseln zu Lagen bei erhöhten nominalen Filmdicken abnimmt. Das heißt, es werden erst größere Inseln ausgebildet, die später zu einem kompakten Film zusammenwachsen und zum Stromfluss beitragen (Vollmer-Weber-Wachstum). Besonders beachtet werden muss noch der überproportionale Stromfluss bei geringen Filmdicken bis zu 10 nm. Es bildet sich also zu Beginn des Aufdampfens ein etwa eine 3-5 Monolagen dicker kompakter Film aus. Danach bilden sich Inseln (Stranski-Krastanov-Wachstum). Dabei werden auch Moleküle aus dem geschlossenen Film in die Inseln umgelagert. So ist auch die Verringerung des Stromflusses im Bereich von 10-17nm zu erklären (Abbildung 105).

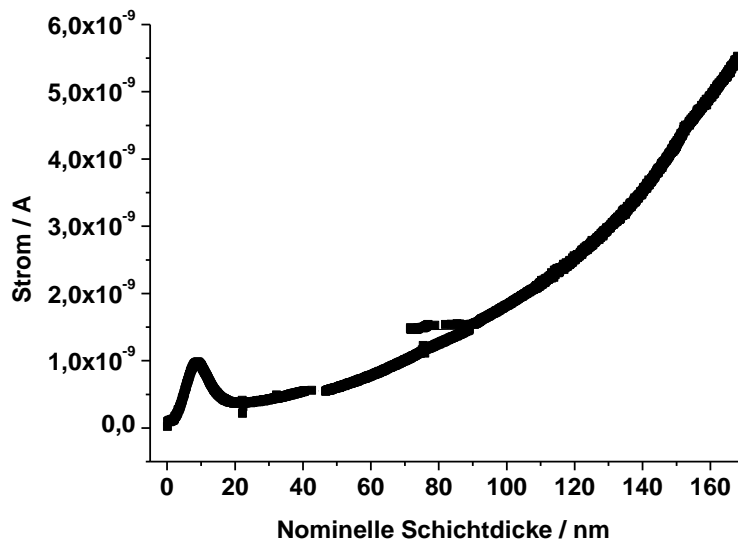


Abbildung 105: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von PcZn auf Glas
Aufdampfrate 0,39 nm /min

F₄PcZn:

Die Leitfähigkeit von F₄PcZn ist 2 Größenordnungen kleiner als die Leitfähigkeit von PcZn. Der Verlauf der schichtdickenabhängigen Stromkurve ist dennoch gut vergleichbar mit dem Verlauf beim PcZn. Der steile Stromanstieg für sehr geringe Schichtdicken im Bereich von 10-16 nm ist vorhanden (Abbildung 106), aber weit weniger ausgeprägt als beim PcZn. Auch hier bilden sich zuerst einige geschlossene Monolagen auf dem Substrat.

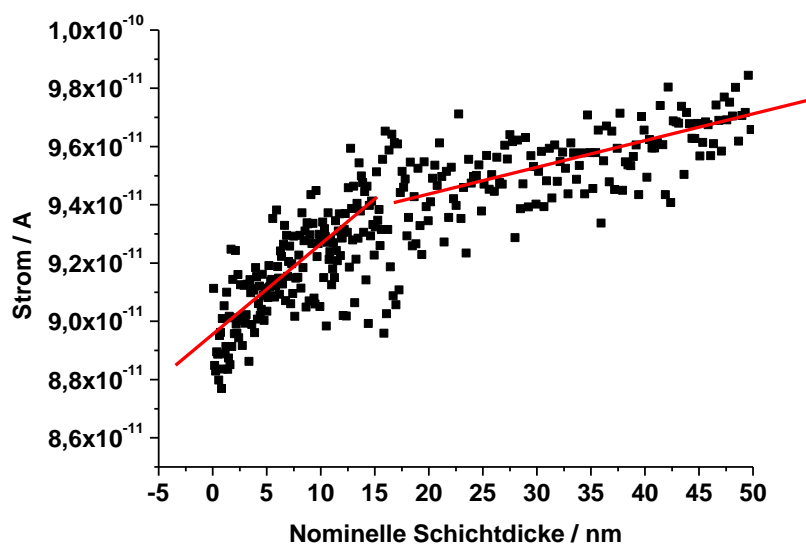


Abbildung 106: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von F₄PcZn auf Glas
Aufdampfrate 0,67 nm /min bei kleinen Bedeckungen.

Bei steigender Schichtdicke ab 16 nm nimmt zuerst die Steigung des Stroms ab (Inselwachstum) um dann wieder anzusteigen (Abbildung 107). Das kann auch hier gut durch das Zusammenwachsen von Inseln erklärt werden.

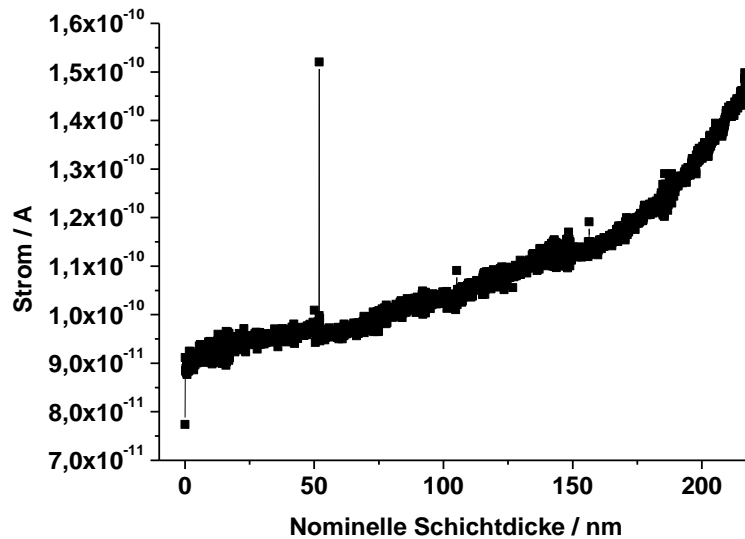


Abbildung 107: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von F_4PcZn auf Glas
Aufdampfrate 0,67 nm/min

F_8PcZn :

Der Verlauf der schichtdickenabhängigen Stromkurve von F_8PcZn zeigt einen linearen Verlauf. Dieser Verlauf ist durch ein Lagenwachstum zu erklären. (van der Merve-Wachstum). Auch hier ist zu Beginn ein steilerer Stromanstieg zu beobachten, allerdings sinkt der Strom bei weiter wachsender Schichtdicke nicht wieder ab, sondern steigt zwischen 13 und 23 nm etwas geringer (Abbildung 108), um dann in einen linearen Verlauf überzugehen (Abbildung 109).

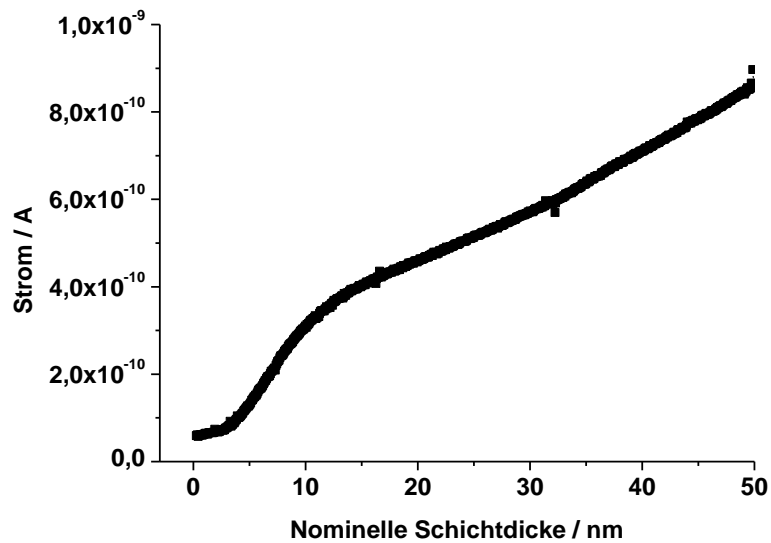


Abbildung 108: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von F_8PcZn auf Glas
Aufdampfrate 0,539 nm /min bei kleinen Bedeckungen

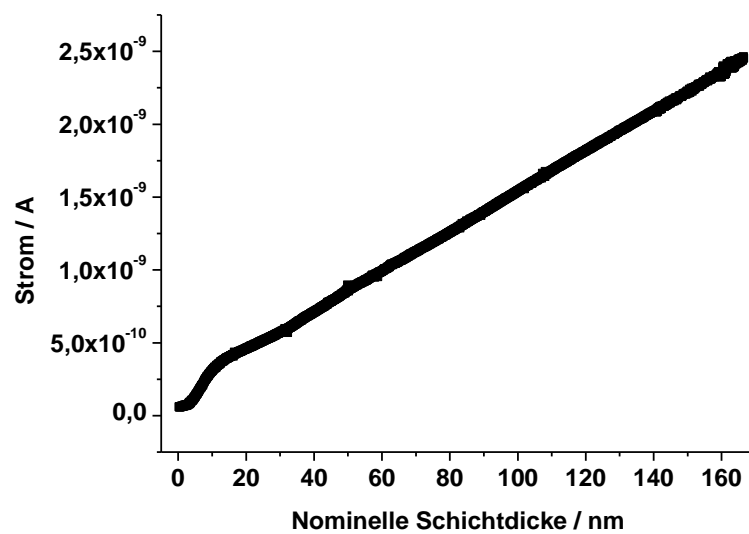
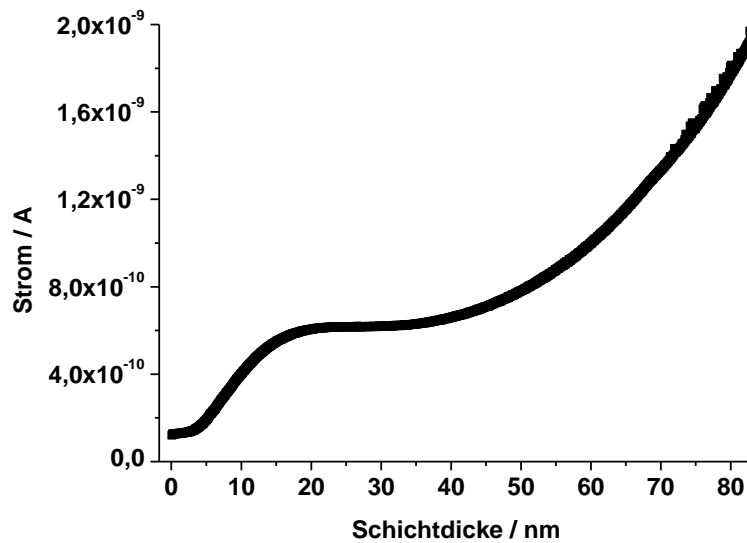


Abbildung 109: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von F_8PcZn auf Glas
Aufdampfrate 0,539 nm /min

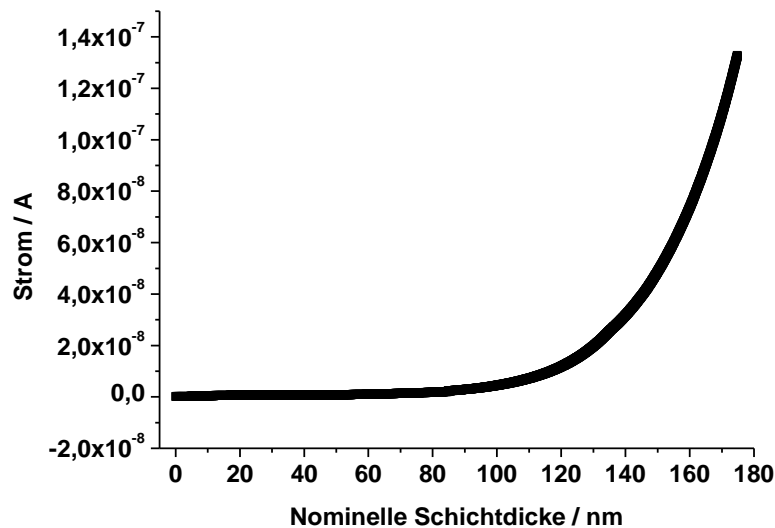
$F_{16}PcZn$:

$F_{16}PcZn$ zeigt ein ähnliches Verhalten wie $PcZn$. Erst steigt der Strom stark an, was auf ein Lagenwachstum schließen lässt. Ab 15nm sinkt der Strom trotz Aufbringen zusätzlichen Materials ab. Es wachsen Inseln und die vorher gewachsenen Lagen werden teilweise kannibalisiert. Der Strom bleibt bis ca. 50 nm nahezu konstant (Abbildung 110).



**Abbildung 110: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von $F_{16}PcZn$ auf Glas
Aufdampfrate $0,496 \text{ nm/min}$ für kleine Bedeckungen**

Danach steigt er wieder an. Der Stromanstieg ist dabei größer als der Anstieg der Filmdicke. Das ist dadurch zu begründen, dass die Inseln zusammenwachsen und zum Stromfluss beitragen (Abbildung 111).



**Abbildung 111: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von $F_{16}PcZn$ auf Glas
Aufdampfrate $0,496 \text{ nm/min}$**

In der Diplomarbeit von Harry Brinkmann sind weiterführende Ergebnisse für die Leitfähigkeit dieser dünnen Phthalocyaninfilme während der Alterung dargestellt. Die Ergebnisse sollen hier nur kurz zusammengefasst werden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Spezifische Leitfähigkeiten von 167 nm dicken Phthalocyaninfilmen in Abhängigkeit von der Zeit.

Film	σ_{spez} nach 1500 s [S cm ⁻¹]	σ_{spez} nach 10000 s [S cm ⁻¹]	σ_{spez} nach 30000 s [S cm ⁻¹]	σ_{spez} nach 50000 s [S cm ⁻¹]	σ_{spez} nach >50000 s [S cm ⁻¹]
PcZn auf Glas	$2,13 \cdot 10^{-7}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$ (62577 s)
F ₄ PcZn auf Glas	$1,57 \cdot 10^{-9}$	$2,18 \cdot 10^{-9}$	$0,54 \cdot 10^{-8}$	$1,65 \cdot 10^{-8}$	$0,98 \cdot 10^{-5}$ (217850 s)
F ₈ PcZn auf Glas	$0,53 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-7}$	$2,23 \cdot 10^{-7}$	$2,03 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-7}$ (69800 s)
F ₁₆ PcZn auf Glas	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,35 \cdot 10^{-5}$	$0,47 \cdot 10^{-5}$	$0,59 \cdot 10^{-5}$	n. g.

Die Leitfähigkeiten von 167nm dicken Filmen von PcZn, F₈PcZn und F₁₆PcZn ändern sich nur gering mit der Zeit. Nur die Leitfähigkeit von F₄PcZn steigt stark mit der Zeit an.

Wie schon in den optischen Messungen bestimmt, ist das Wachstum der Pcs auf Glas und Silizium sehr ähnlich. Da aber Fotoleitfähigkeitsmessungen von Pcs auf Silizium, zur Bestimmung einer Ladungsträgerinjektion vom Farbstoff in das Silizium sehr wichtig zur Überprüfung des Konzepts der farbstoffsensibilisierten Solarzelle sind, wurde auch die schichtdickenabhängige Stromkurve von PcZn auf Silizium vermessen. Zur Überprüfung der Ergebnisse auf Silizium wurde auch die Leitfähigkeit von PcZn auf einem amorphen Siliziumdünnsfilm schichtdickenabhängig vermessen.

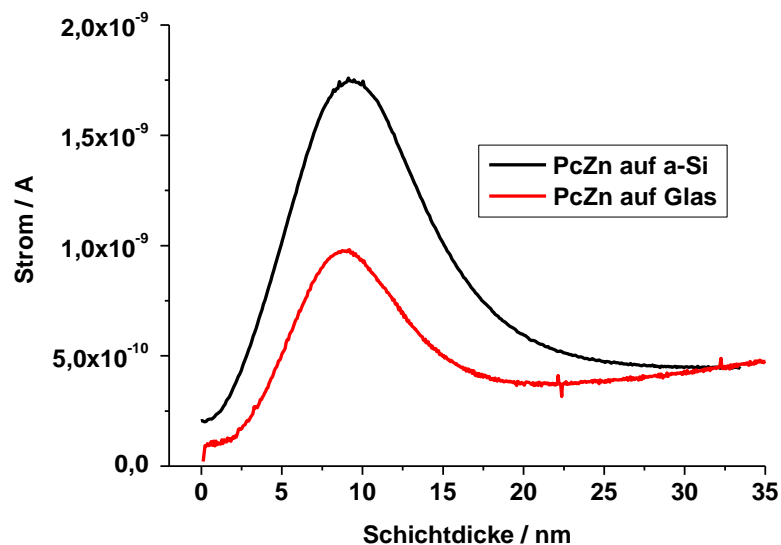


Abbildung 112: Schichtdickenabhängiger Stromverlauf beim Aufwachsen von PcZn auf amorphem Silizium Aufdampftrate 0,686 nm/min (schwarz) und auf Glas (rot)

Der Kurvenverlauf ist sehr ähnlich dem Kurvenverlauf auf Glas. Deshalb ist hier nochmals der Verlauf der Messung auf Glas zusätzlich gedruckt (Abbildung 112). Erst steigt der Strom sehr stark mit der Schichtdicke an und sinkt dann stark wieder ab. Er erreicht fast wieder den Wert für das unbedampfte Substrat bei einer Schichtdicke von 33 nm. Der Strom ist maximal bei einer Schichtdicke von 10nm. Auch auf amorphem Silizium geht das anfängliche Lagenwachstum in ein Inselwachstum über. Der 10nm dicke gleichmäßige Film löst sich dabei zunächst auf und bildet Inseln. Die spezifische Leitfähigkeit des PcZn Filmes auf Silizium ist bei kleinen Bedeckungen doppelt so groß wie auf Glas. Dieses ist auf die geringere Rauigkeit des Substrates zurückzuführen, was zu einer größeren Ordnung des Films in den ersten Monolagen führt.

5.Charakterisierung von Mischsystemen aus Pc/Si

5.1. Energieniveaus im Kontakt Pc/Si

Die UPS und XPS Messungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Jägermann in Darmstadt durchgeführt. Da die Einzelheiten des Versuchsaufbaus und die genauen Messergebnisse in der Dissertation von Ulrich Weiler⁷⁶ dargestellt sind, sollen hier nur die prinzipiellen Überlegungen dargestellt werden. Durch erhöhte Fluorierung der Phthalocyanine ist eine Absenkung des energetisch am höchsten besetzten Energieniveaus der Phthalocyanine zu beobachten. So zeigt unfluoriertes Zinkphthalocyanin deutlich p-leitendes⁹⁰ Verhalten, wobei perfluorierte Phthalocyanine im allgemeinen n-leitendes Verhalten zeigen.⁵³ Durch die UPS/XPS Messungen während des Wachstums der Phthalocyanine auf wasserstoffterminiertem Silizium konnten die relativen Lagen der am höchsten besetzten Orbitale der organischen Moleküle zur Valenzbandkante des Siliziums bestimmt werden (Abbildung 113).

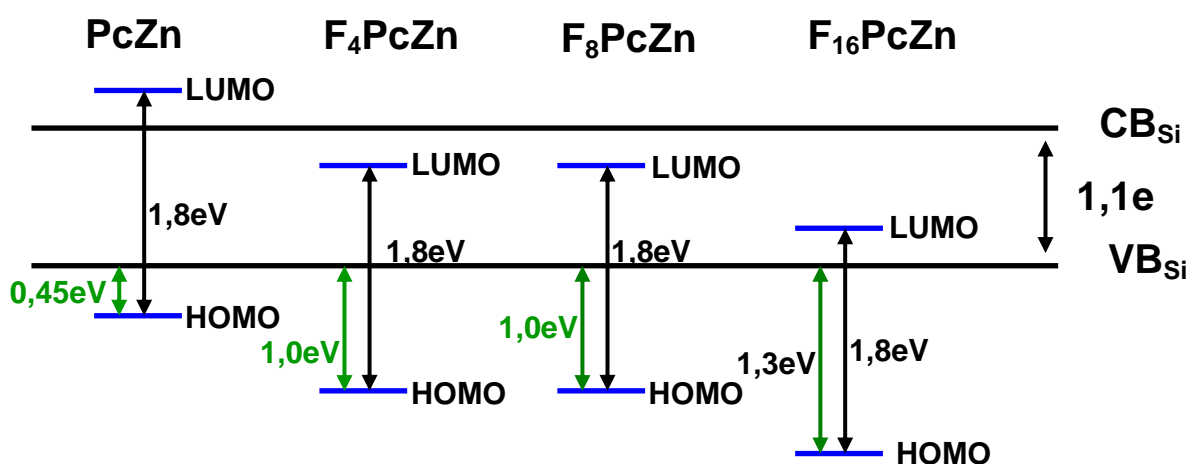


Abbildung 113: Lage des HOMO der Phthalocyanine relativ zur Valenzbandkante des Siliziums.

In der Abbildung sind die Werte für die Energiedifferenz zwischen der maximalen Intensität der HOMOs der Phthalocyanine und der Valenzbandkante des Siliziums dargestellt. Die Lage der LUMOs wurde aus dem optischen Übergang der Phthalocyanine (1,8 eV) berechnet.

5.2. Morphologie von Pc auf amorphem Si

Die hier beschriebenen AFM Aufnahmen wurden mit einem Quesant Q-scope 350 in der Arbeitsgruppe von Professor Janek im Physikalisch-Chemischen Institut der Justus Liebig Universität Gießen im resonant mode durchgeführt. Zur Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Rasterkraftmikroskope wurden die Wafer, die schon in Bremen mit dem NT-MDT Smena-B vermessen wurden in Gießen mit dem Quesant Q-scope 350 nochmals vermessen.

Wafer:

Die Messungen in Gießen bestätigten die Ergebnisse in Bremen. Die Wafer sind sehr glatt. Allerdings befinden sich auf den gereinigten Wafern immer noch Staubpartikel, die durch den Transport der Wafer und die nicht staubfreien Bedingungen während der AFM Messung zustandekamen (Abbildung 114).

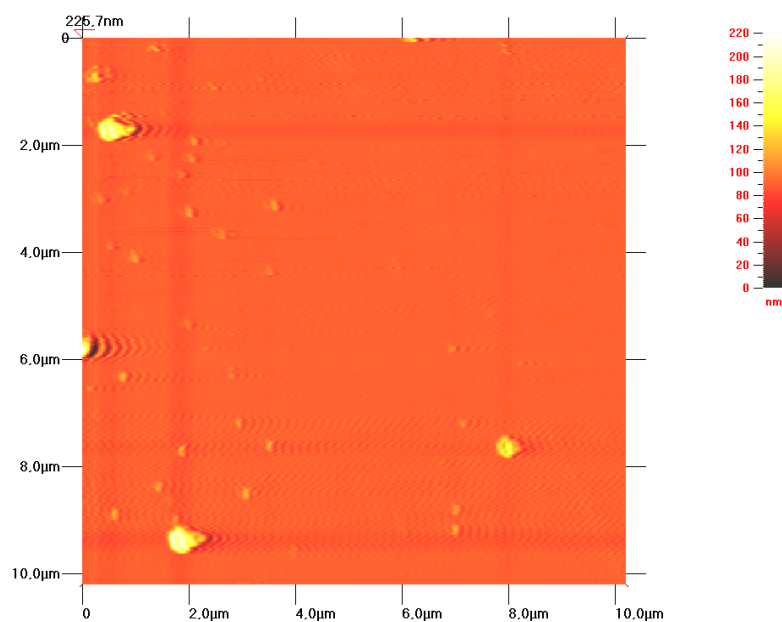


Abbildung 114: AFM Aufnahme des Wafers 10x10µm

Die Rauigkeit der Oberfläche beträgt nur wenige Angström (Abbildung 115). Die wiederkehrenden Streifen dieser sehr genauen Messung kommen von Schwankungen des Gebäudes in Gießen.⁹¹ Das AFM ist im 10. Stock eines Hochhauses aufgebaut.

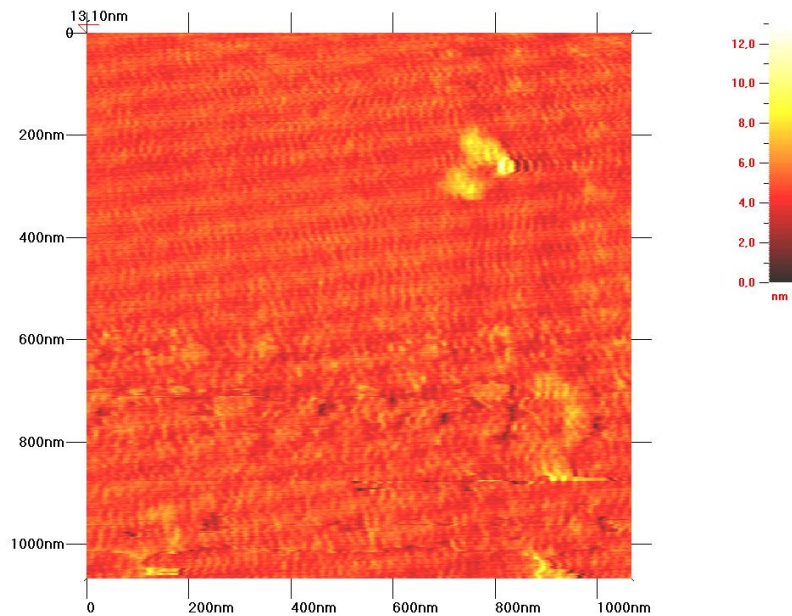


Abbildung 115: AFM Aufnahme des Wafers 1x1 μ m

Es wurden amorphe Siliziumsubstrate aus Jülich mit PcZn, F₄PcZn, F₈PcZn und F₁₆PcZn bedampft. Jeweils wurden die Substrate mit 3 unterschiedlichen Schichtdicken belegt. Diese waren 10nm, 30nm und 50nm.

Siliziumsubstrat:

Die Siliziumsubstrate sind glatt. Sie besitzen nur eine Rauigkeit von 4nm (Abbildung 117). Bei kleinerer Vergrößerung sieht man, dass kleine Cluster von amorphem Silizium auf der Oberfläche vorhanden sind (Abbildung 116).

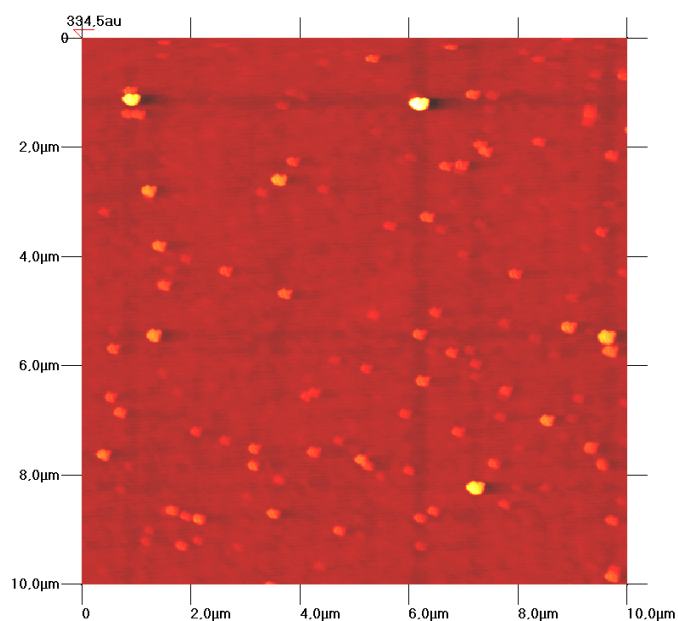


Abbildung 116:a-Si aus Jülich 10x10 μ m

Diese Cluster erreichen eine Höhe von 70nm. Höhere Erhebungen sind auf Staub zurückzuführen. In dem kleineren Ausschnitt wurde eine Stelle ohne Staub und Cluster gewählt. So dass die geringere Rauigkeit bestimmt werden konnte.

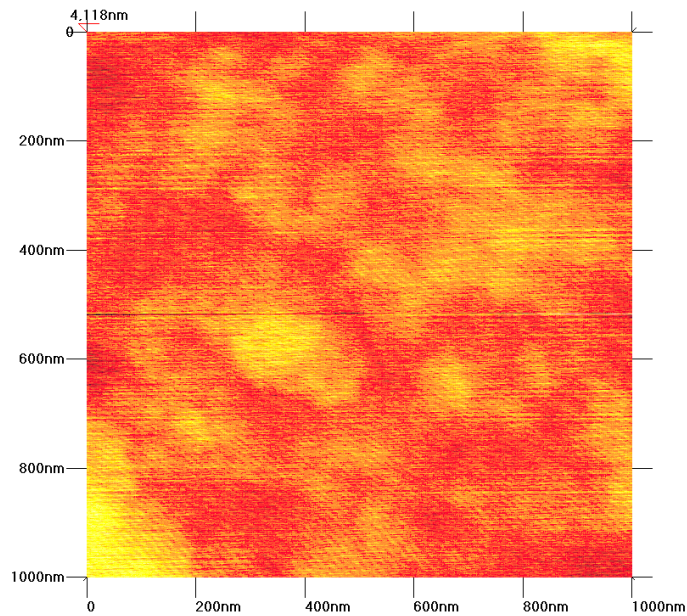


Abbildung 117: a-Si aus Jülich $1 \times 1 \mu\text{m}$

PcZn auf amorphem Silizium:

Auf den amorphen Siliziumsubstraten, die mit 10nm PcZn belegt wurden sind weiterhin die Cluster aus amorphem Silizium mit einer Höhe von 70nm erkennbar (Abbildung 118).

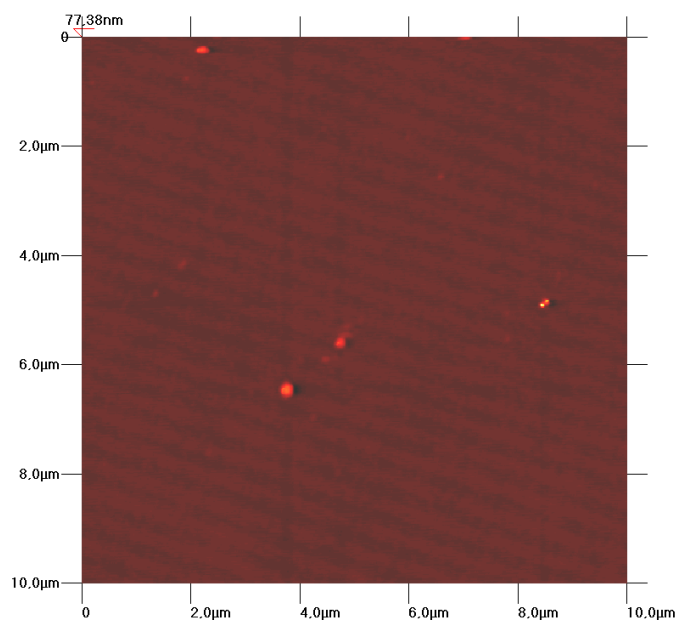


Abbildung 118: 10nm PcZn auf a-Si $10 \times 10 \mu\text{m}$

Bei größerer Vergrößerung kann eine Rauigkeit von 6nm bestimmt werden (Abbildung 119). Es entstehen ca. 100nm große Strukturen. Die Höhe und die Rauigkeit legen nahe, dass sich ein geschlossener Film ausbildet.

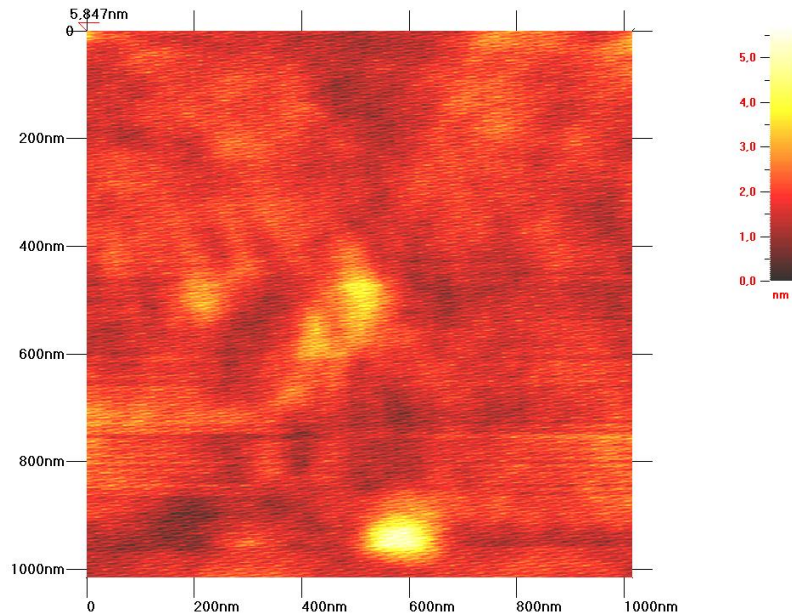


Abbildung 119: 10nm PcZn auf a-Si 1x1µm

Bei der Belegung mit 30nm PcZn sind weiterhin die Staubpartikel und Siliziumcluster zu erkennen (Abbildung 126).

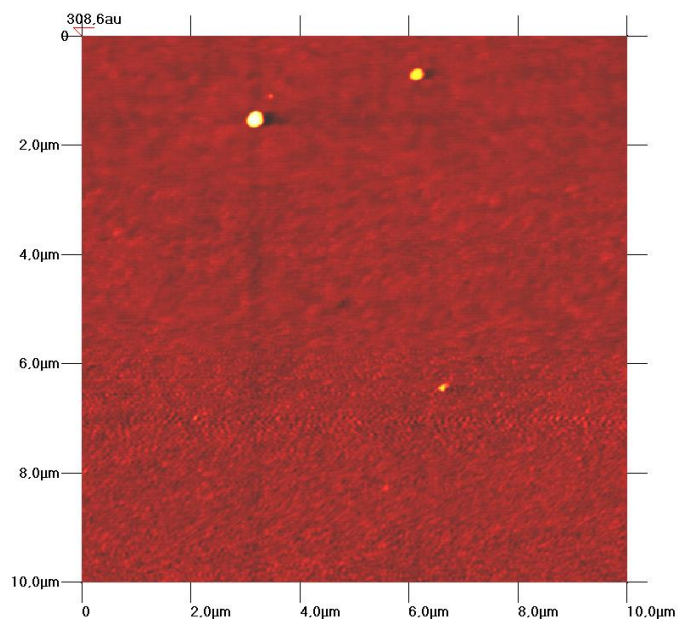


Abbildung 120: 30nm PcZn auf a-Si 10x10µm

Bei größerer Vergrößerung kann eine Rauigkeit von 9nm bestimmt werden (Abbildung 121). Auch hier muss ein geschlossener Film vorliegen. Die ca. 100nm großen Strukturen sind weiterhin deutlich zu erkennen.

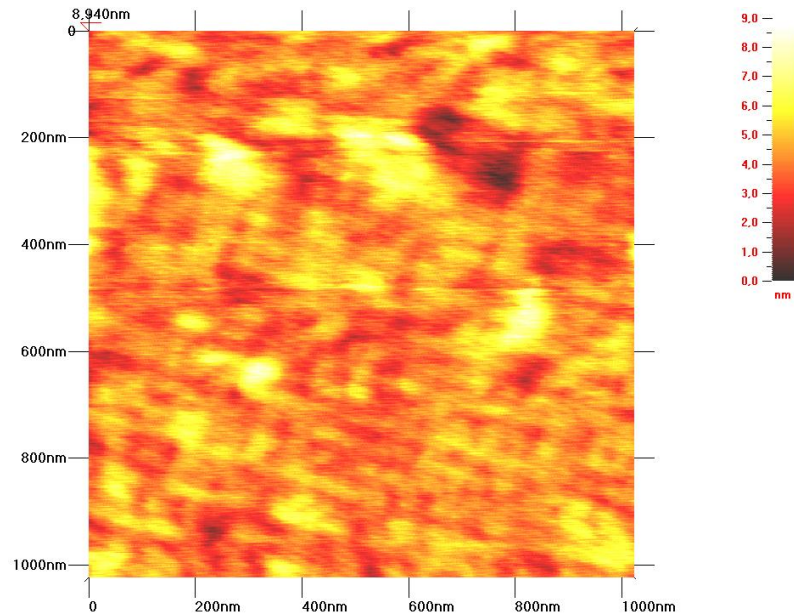


Abbildung 121: 30nm PcZn auf aSi 1x1µm

Bei einer Belegung mit 50nm PcZn sind die Cluster aus amorphem Silizium nicht mehr zu erkennen. Der Film ist recht glatt (Abbildung 122).

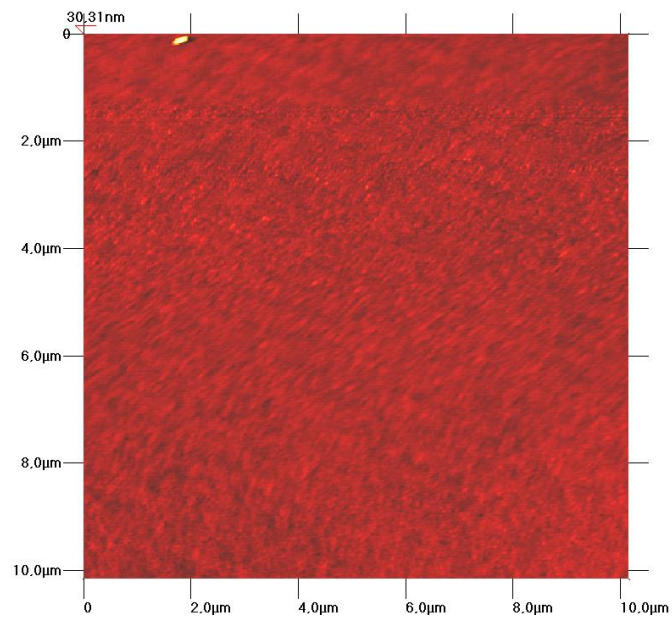


Abbildung 122: 50nm PcZn auf a-Si 10x10µm

Bei größerer Vergrößerung kann eine Rauigkeit von 7nm bestimmt werden. Der Film ist also glatter als der 30nm Film (Abbildung 123). Neben den 100nm großen Strukturen sind deutlich kleinere Strukturen (20nm) deutlich zu erkennen.

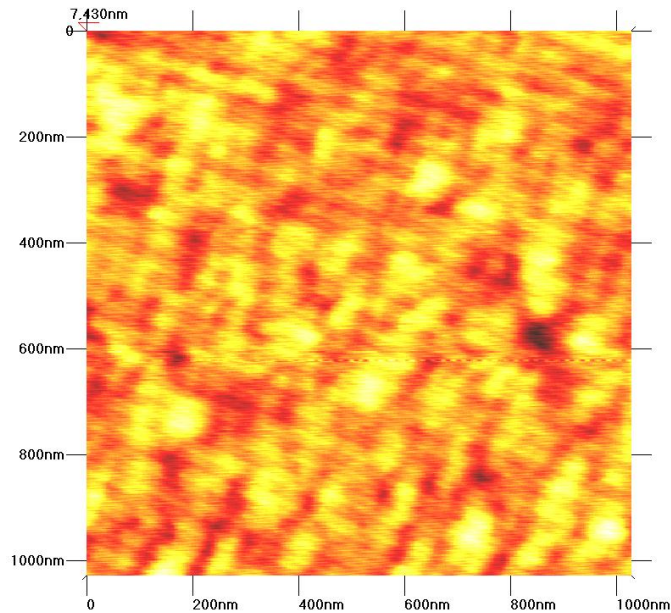


Abbildung 123: 50nm PcZn auf a-Si 1x1 μ m

F₄PcZn auf amorphem Silizium:

Dünne Filme von F₄PcZn sind weicher als Filme von PcZn. Bei Bedeckungen mit 10nm F₄PcZn sind nur die schon oben beschriebenen Cluster von amorphem Silizium messbar. Die restliche Fläche zeigt keine Struktur (Abbildung 124).

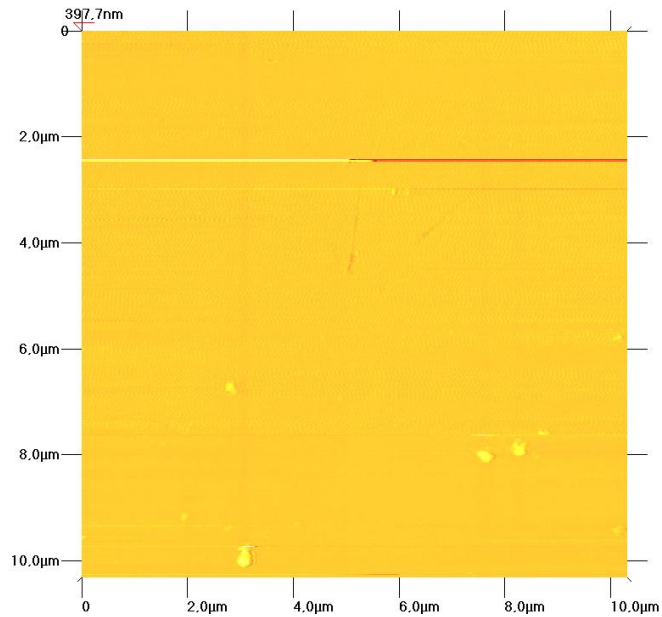


Abbildung 124: 10nm F₄PcZn auf a-Si 10x10μm

Bei größerer Vergrößerung bleibt das Bild kontur- und strukturlos (Abbildung 125).

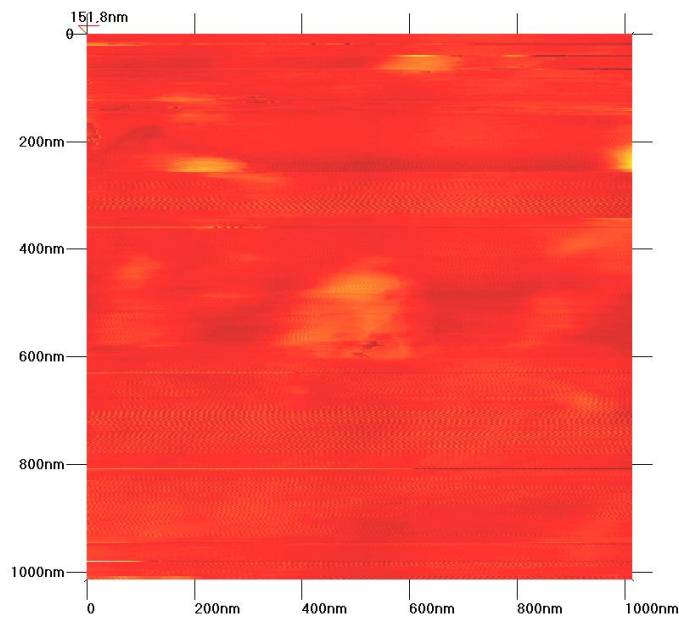


Abbildung 125: 10nm F₄PcZn auf a-Si 1x1μm

Bei Bedeckungen von 30nm wird deutlich warum die AFM Bilder für kleine Bedeckungen struktur- und konturlos bleiben. Die erste Messung erfolgte auf einem unbeschädigten Film in einem Ausschnitt von 10X10 μm (Abbildung 126). Danach wurde ein Ausschnitt von 1*1 μm gemessen. Anschließend wurde wieder herausgezoomt und der Ausgangsausschnitt erneut vermessen (Abbildung 127). Deutlich sind die Beschädigungen des Films im Zentrum des zweiten Bildes erkennbar.

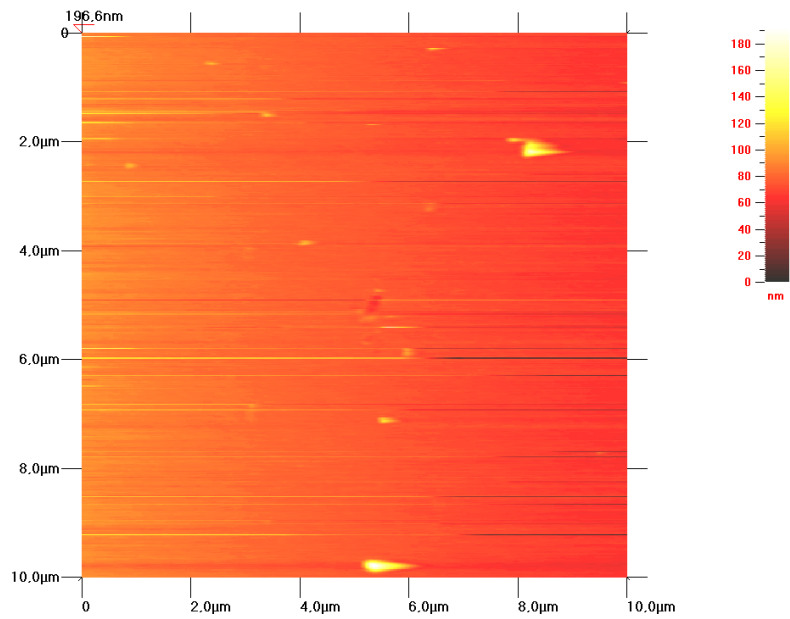


Abbildung 126: 30nm F₄PcZn auf a-Si Erste Messung 10x10μm

Es wird also deutlich, dass der Cantilever des AFMs die Probe beschädigt, indem er den Phthalocyaninfilm zusammenschiebt. Allerdings wird auch deutlich, dass ein gleichmäßiger geschlossener Film entstanden ist. Die Tiefe des durch die Messung entstandenen Grabens liegt im Bereich der Schichtdicke von 30nm.

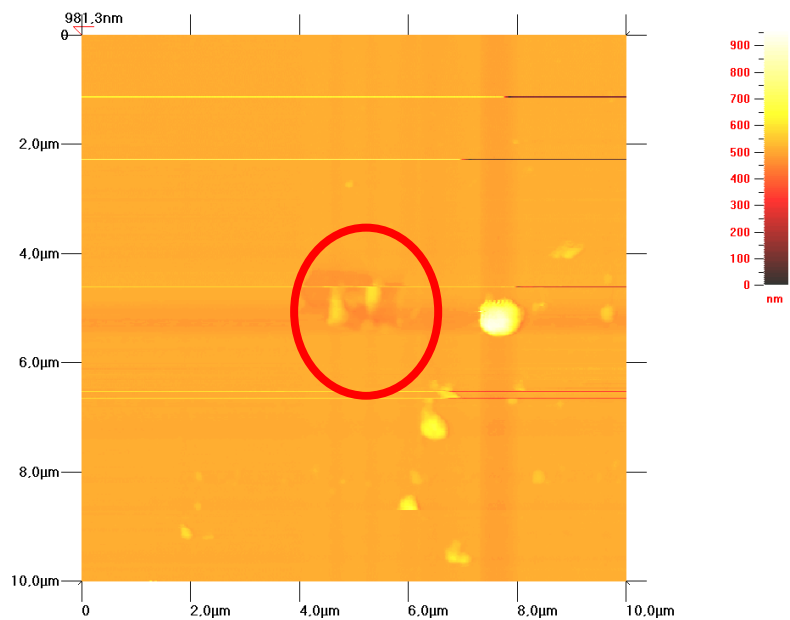


Abbildung 127: 30nm F₄PcZn auf a-Si Zweite Messung 10x10μm

Es wurde bei dem 50nm dicken F_4PcZn Film auf amorphem Silizium genauso verfahren wie bei dem 30nm dicken Film. Auch hier entstanden strukturlose Bilder. Beim Herauszoomen war auch hier ein Graben erkennbar. Auch dieser Film wurde durch den Cantilever zerstört (Abbildung 128).

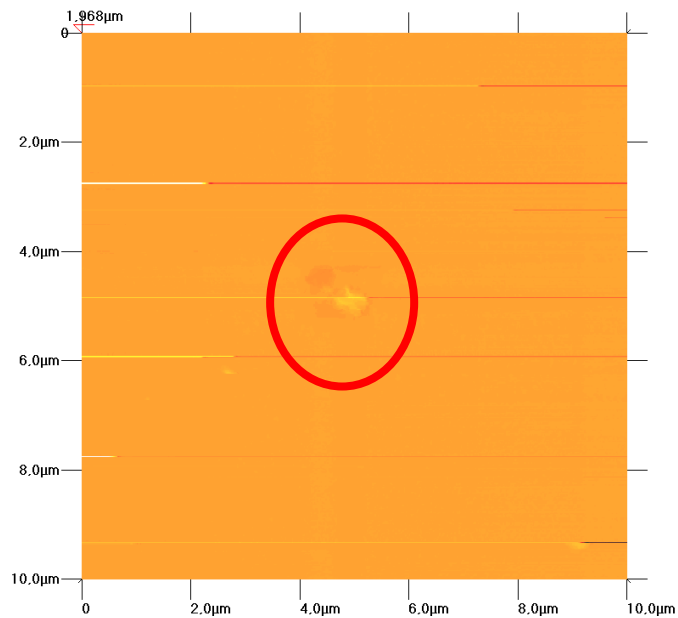


Abbildung 128: 50nm F_4PcZn auf a-Si 10x10µm

F_8PcZn auf amorphem Silizium:

Filme von F_8PcZn sind zu weich für das benutzte Messgerät. Dünne Bedeckungen von 10nm zeigen einen glatten Film. Die Staub- und Siliziumcluster sind deutlich detektierbar (Abbildung 129).

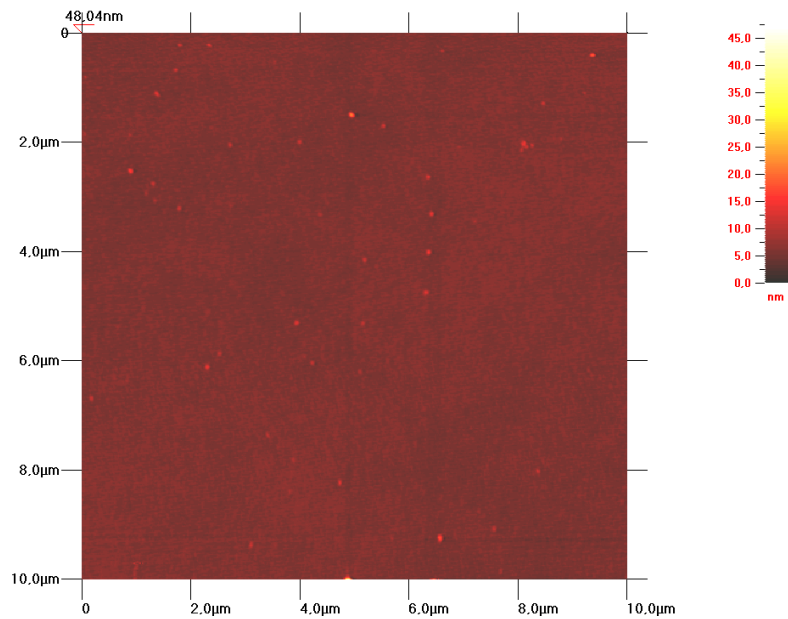


Abbildung 129: 10nm F₃PcZn auf a-Si 10x10μm

Doch wenn man einen dickeren Film betrachtet, wird dieser durch eine größere 140nm hohe Erhöhung dominiert. Diese besteht aus durch den Cantilever zusammengeschobenem Material (Abbildung 130).

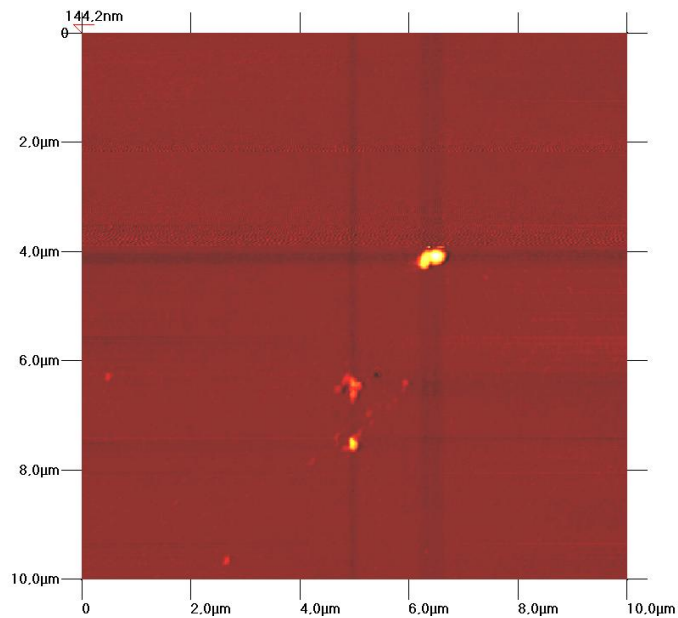


Abbildung 130: 30nm F₃PcZn auf a-Si 10x10μm

Die Empfindlichkeit des Films gegenüber dem Cantilever wird auch in einer vergrößerten Aufnahme (Abbildung 131) deutlich. Es entstehen wiederum kontur- und strukturlose Aufnahmen.

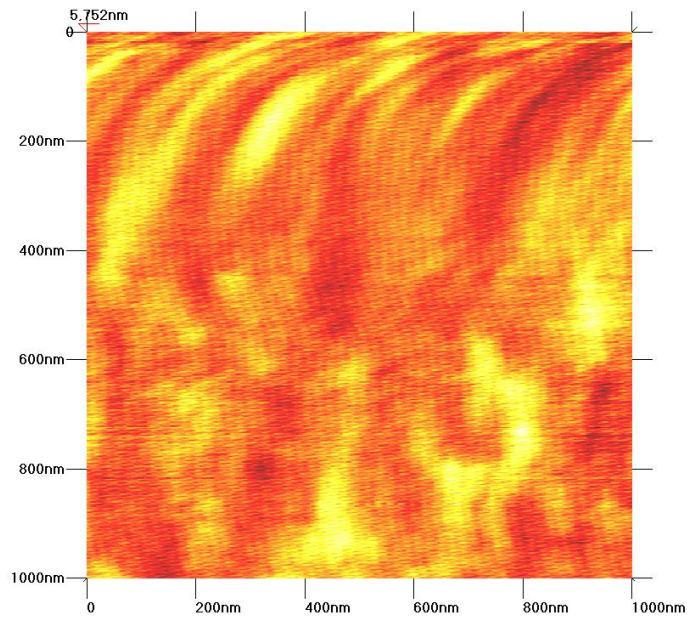


Abbildung 131: 30nm F₈PcZn auf a-Si 1x1μm

Betrachtet man nun einen 50nm dicken F₈PcZn- Film nach der Detailaufnahme nochmals in der Übersicht, erkennt man wie schon beim F₄PcZn einen Krater. Dieser ist in seiner Tiefe vergleichbar mit der Schichtdicke von 50nm (Abbildung 132 Zentrum).

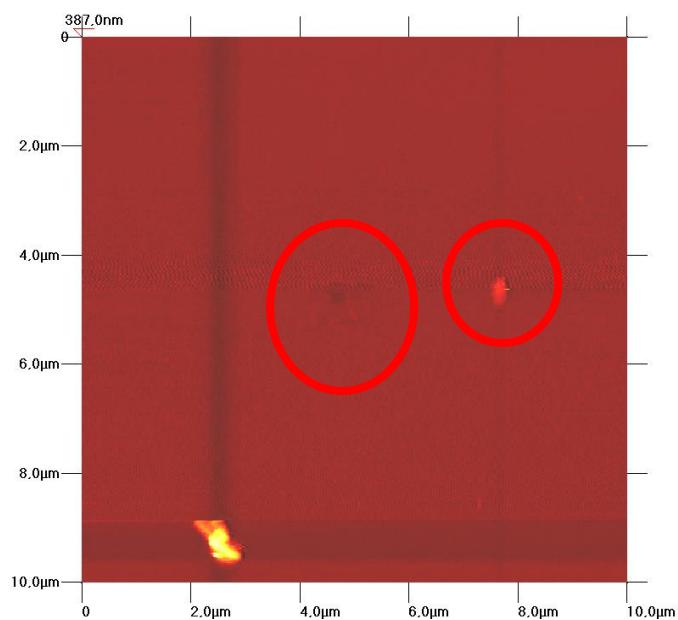


Abbildung 132: 50nm F₈PcZn auf a-Si 10x10μm

Auch zusammengeschobenes Material ist erkennbar (Abbildung 132 rechts). Dieses Material bildet einen 350nm hohen Klumpen. Die vorangehende Messung in größerer Vergrößerung zeigt auf dem oberen Teil die bekannten aufgeweichten Strukturen (Abbildung 133). Im

unteren Teil ist die Messung klarer. Dort sind 100nm große Strukturen erkennbar. Die Rauigkeit beträgt im unteren Teil der Aufnahme 10nm.

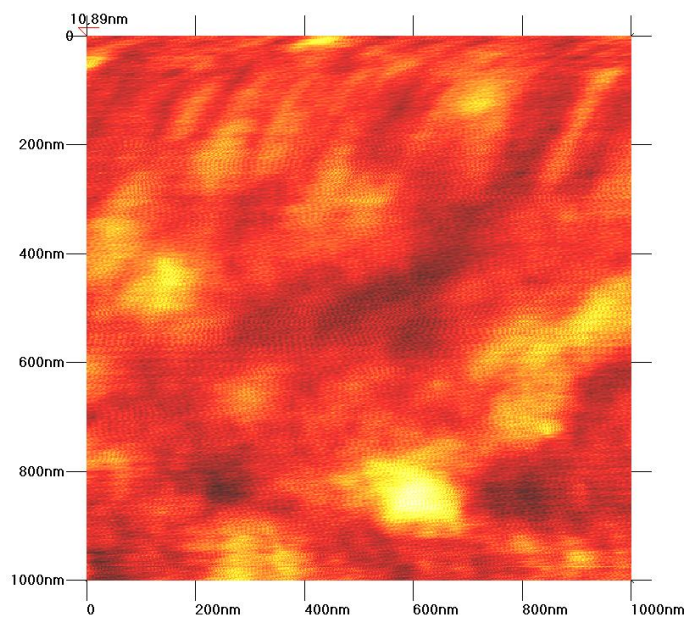


Abbildung 133: 50nm F₈PcZn auf a-Si 1x1µm

Dieses Ergebnis ist aufgrund der Beschädigungen nach der Messung der Filme nur mit Vorsicht zu betrachten. Allerdings soll hier angemerkt werden, dass sie mit den Ergebnissen der unbeschädigten PcZn Filme recht gut übereinstimmen.

F₁₆PcZn auf amorphem Silizium:

Die F₁₆PcZn Filme waren wiederum sehr weich, so dass keine brauchbaren Messungen gemacht werden konnten. In Abbildung 134 sind die bekannten Kratzspuren zu sehen. Diese Abbildung zeigt ein bearbeitetes Bild, so dass die Höhen nicht mehr dargestellt werden.

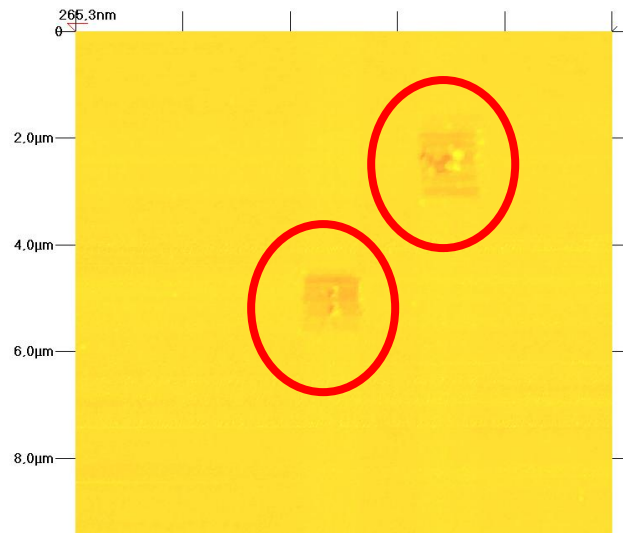


Abbildung 134: 30nm F₁₆PcZn auf a-Si

Bei einem 50nm dicken F₁₆PcZn Film wird nur der 1000nm dicke Klumpen zusammengeschobenen Materials abgebildet. Dieser Klumpen ist anscheinend bei genau einem Scan abgefallen und wurde auch nur dort gemessen (Abbildung 135). Allerdings kann die gesamte Messung keine aussagekräftigen Informationen liefern, da ja während der ersten Scans Material angesammelt wurde und sich danach auch wieder Material auf dem Cantilever ansammelt.

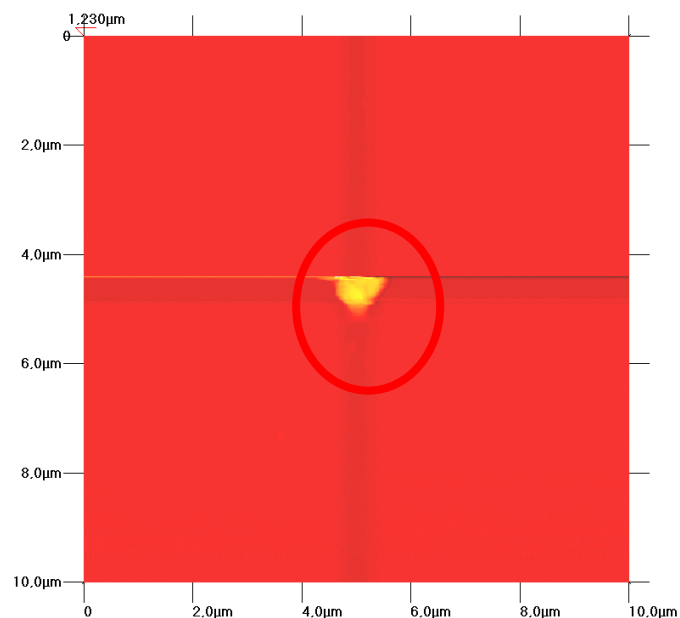


Abbildung 135: 50nm F₁₆PcZn auf a-Si

5.3. Fotoleitfähigkeit am Kontakt Pc mit Si

Da die Lichtintensitäten im Zusammenspiel aus Lampenspektrum und Monochromator oder Filter ohne Verstellen der Lampe nicht konstant waren, wurden die Ergebnisse der einzelnen Messungen auf eine Photonenzahl normiert. Zur Kalibrierung wurde das Verhalten der Proben bei unterschiedlichen Lichtstärken überprüft. Dazu wurde die LOT Oriel Xenonlampe auf unterschiedliche Lichtstärken eingestellt. In der belichteten Zone wurden der Messkopf des Powermeters (Fieldmaster COHERENT) und die Probe so platziert, dass diese gleichzeitig belichtet wurden. Nach Durchstrahlung des 580nm Filters wurde die Lichtintensität durch das Powermeter bestimmt. Gleichzeitig wurde der Fotostrom der Probe bei angelegter Biasspannung von 10V gemessen. Um Temperatureffekte möglichst auszuschließen, wurde zwischen den einzelnen Messungen 3 Minuten gewartet. So konnten bei unterschiedlichen Lampeneinstellungen und damit unterschiedlichen Lichtintensitäten die unterschiedlichen Fotostrome direkt korreliert werden (Abbildung 136). Das Verhalten war linear.

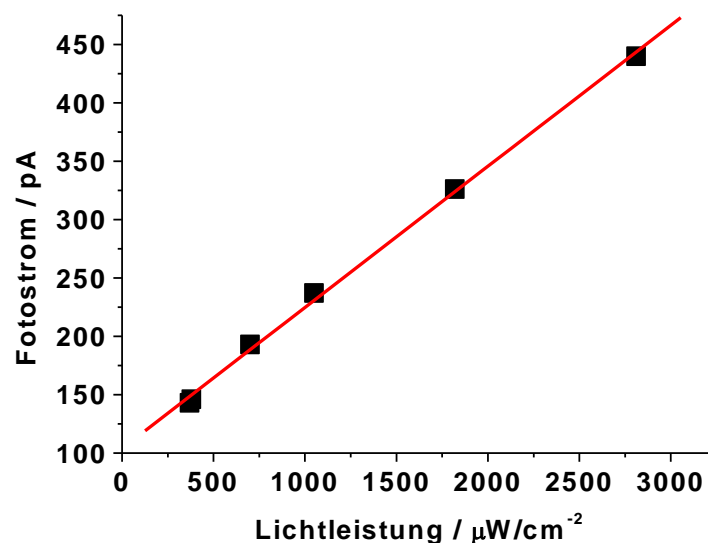


Abbildung 136: Kalibrierungskurve der Probe 63 bei 580nm

Der Dunkelstrom wurde nicht abgezogen. Deshalb geht die Kurve nicht durch den Nullpunkt.

5.3.1 Fotoleitfähigkeit von wasserstoffterminierten Si-Wafern mit Pc

Diese Messungen wurden im Vakuum durchgeführt. Es wurde zuerst der Widerstand des geätzten Wafers vermessen. Anschließend wurden 9nm PcZn aufgedampft. Danach wurden die Widerstände erneut vermessen.usw. Die Änderungen von Widerständen selbst undotierter geätzter Siliziumwafer durch dünne Phthalocyaninbedeckungen war klein. Die Leitfähigkeit des Siliziums ist groß. Beiträge des Phthalocyanins zur Fotoleitfähigkeit waren aus Erfahrungen anderer Messungen ca. sechs Größenordnungen kleiner. (Tabelle 13) . Die Messungen wurden durchgeführt indem der elektrische Widerstand der geätzten Waferstücke (direkt oder nach Bedampfung mit PcZn), durch das Amperemeter (Keithley 4710) bestimmt wurde. Die Probe verblieb die Ganze Zeit im Vakuum. Vorher wurden die Proben durch Krokodilklemmen kontaktiert. Die Belichtung erfolgte durch eine Laborhalogenlampe von LOT-Oriel. Anschließend wurde der Lichtstrahl durch PcZn Filter im Bereich der PcZn Absorption abgeschwächt. Dieser Filter bestand aus einem mit 50nm PcZn bedampften Objektträger.

Tabelle 13: Widerstände unterschiedliche Filmdicken von PcZn auf geätztem Siliziumwafer in Ohm

	unbelichtet	Laborhalogenlampe	Mit PcZn-Filter
Unbedampfter Wafer	212,2	211,4 (-0,8)	211,6 (-0,6)
9nm PcZn	211,9	211,1 (-0,8)	211,3 (-0,6)
20nm PcZn	223,1	222,4 (-0,7)	222,4 (-0,7)
50nm PcZn	229,5	228,7 (-0,8)	228,9 (-0,6)

Der Widerstand des Wafers nahm durch Belichtung um 0,8 Ω ab. Dieser Betrag wurde auch für 9nm und 50nm Bedeckungen von PcZn gemessen. Nach Verwendung des Filters stieg der Widerstand wiederum um 0,2 Ohm an. Nur für Bedeckungen von 20nm PcZn war die Erniedrigung des Widerstandes geringer (0,7 Ω) und der Widerstand stieg bei Verwendung des Filters nicht wieder an. Dieses Verhalten kann durch die Kombination der beiden fotoleitenden Stoffe Silizium und PcZn erklärt werden. Eine Bedeckung von 9nm hat in dieser Messung keinen Einfluss auf das Substrat. Die Bedeckung ist zu gering, um einen messbaren Beitrag zur Fotoleitung zu leisten. Auch ist die Absorption zu gering, um den Photonenfluß, der das Siliziums erreicht, wesentlich zu verringern. Das gelingt erst durch den Filter. Bei einer Bedeckung von 20nm ist die Absorption des aufgetragenen PcZn groß genug, den Photonenfluß zum Silizium zu verringern. Allerdings trägt der PcZn Film auch hier noch

nicht zur Fotoleitung bei, so dass es zu einer Verringerung der Widerstandsabnahme kommt. Das wird auch dadurch deutlich, dass der PcZn-Filter keinen weiteren Einfluß hat. Das heißt, es ist irrelevant, ob das Licht der Wellenlängen von 500-700nm durch den 20nm dicken PcZn Film oder den Filter daran gehindert wird, das Silizium zu erreichen. Bei der Probe mit einer 50nm dicken Bedeckung führt der Einsatz des PcZn - Filters wieder zu einer Erhöhung des Widerstandes. Hier leistet der PcZn Film einen Beitrag zur Fotoleitung, der ähnlich groß ist wie der Filtereffekt des PcZn-Filmes. Deshalb steigt der Widerstand durch den Einsatz des PcZn Filters wieder an.

Diese Messungen machen deutlich, dass das System aus Siliziumwafer und Pc einen Fotoeffekt des Pc anzeigt aber nicht geeignet ist, die Fotoleitung im Komposit zu bestimmen.

5.3.2. Fotoleitfähigkeit von Si-Dünnschichten mit Pc

Es wurden dünne Schichten amorphen und mikrokristallinen Siliziums aus der Arbeitsgruppe von Bernd Rech aus dem Forschungszentrum Jülich verwendet. Hierbei wurde die Siliziumschicht möglichst dünn gewählt, um einen möglichst hohen Beitrag der Grenzschicht aus Silizium und Phthalocyanin zu gewährleisten. Die Schichtdicken waren bei dem amorphen Silizium 150nm und bei dem mikrokristallinen Silizium 200nm. Die Proben wurden schon in Jülich mit Silberkontakten versehen, da nach dem Aufputtern von Silberkontakten in Gießen keine Fotoleitfähigkeit mehr zu beobachten war. Es ist bekannt, dass sehr dünne Siliziumschichten, durch ihre amorphe Struktur sehr leicht zu oxidieren sind⁹². Eine solche Oxidschicht ist elektrisch isolierend. Ein Ätzen mit der oben beschriebenen Prozedur führte zu der Zerstörung des Films. Ein Absputtern erhöhte die Dunkelleitfähigkeit um 5 Größenordnungen und eliminierte die Fotoleitung. Diese Versuche wurden mit den nicht schon in Jülich mit Kontakten versehenen Proben gemacht. Deshalb werden hier nur Proben, die schon mit Kontakten versehen sind besprochen. In Abbildung 137 ist das Absorptionsspektrum des amorphen Siliziums dargestellt. Dieses wurde nicht im Gap sondern neben dem Gap mit der Box zur Messung von Absorptionsspektren gemessen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 460nm. Die zusätzliche Schulter und das zweite Absorptionsmaximum bei 740nm sind auf Interferenzeffekte aufgrund der Filmdicke von 150nm zurückzuführen.

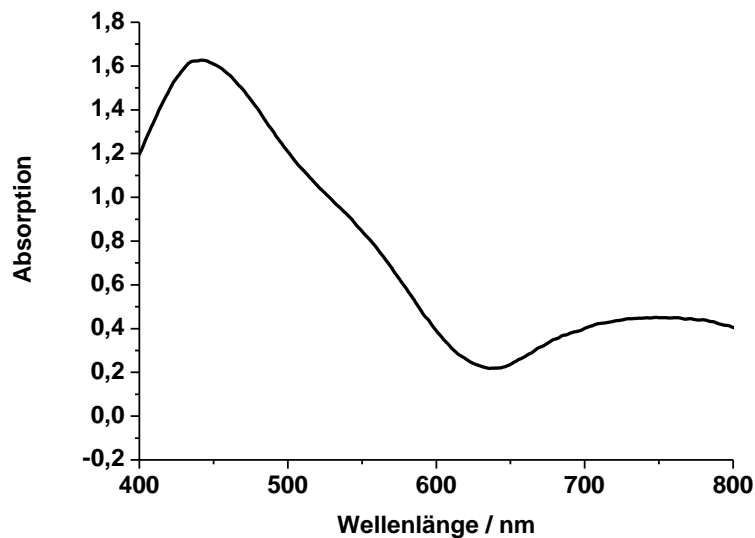


Abbildung 137: Absorptionsspektrum des amorphen Siliziums aus Jülich

Dieses Substrat wurde auf dem Probenhalter montiert und die Fotoleitung wurde vermessen. Dazu wurde eine Biasspannung von 10V durch das Keithley 487 Amperemeter angelegt und der resultierende Strom gemessen. Die Probe wurde mit dem Monochromatoraufbau belichtet. Der Dunkelstrom wurde abgezogen und die Messung auf einen Photonenfluß von 10^{14} Photonen/s*cm² normiert. Anschließend erfolgte die Beschichtung der Probe mit einer Schichtdicke von 10nm PcZn. Diese Messung wurde ohne erneute Kontaktierung des Substrates unmittelbar nach der Entnahme aus der Vakuumkammer 1 wiederholt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 138 dargestellt.

Die negativen Werte des Fotostroms resultieren aus dem nicht konstanten Dunkelstrom der Probe nach dem Beschichten. Der Dunkelstrom des unbeschichteten Substrates war konstant (5pA) beim beschichteten Substrat driftete er von 281 und 336 pA während der Messung. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Fotoleitfähigkeitsmessungen nicht im Vakuum durchgeführt wurden und PcZn unter Sauerstoffeinfluss einen starken Anstieg der Leitfähigkeit zeigt (Abbildung 140). Bei der Messung des beschichteten Substrates wurde der erhöhte Dunkelstrom zum Ende der Messung abgezogen.

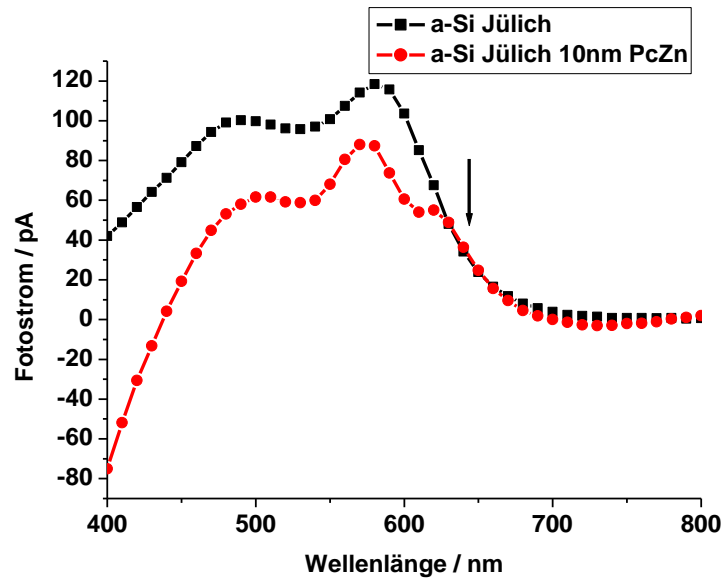


Abbildung 138: Fotostromspektrum von unbeschichtetem und mit 10nm PcZn beschichtetem amorphem Silizium aus Jülich. (10V Bias, normiert auf 10^{14} Photonen/s*cm²)

Die Betrachtung der beiden Fotostromspektren zeigt deutlich neben den beiden Fotoleitfähigkeitsmaxima des amorphen Siliziums bei 480nm und 580 nm eine relative Erhöhung des Fotostroms des beschichteten Substrats bei 630nm. Dieses Maximum liegt direkt im Absorptionsmaximum der Q- Bande des PcZn. Diese Erhöhung der Leitfähigkeit ist also direkt auf das PcZn zurückzuführen. Zwei grundsätzlich unterschiedliche Prinzipien dieser Erhöhung sind denkbar. Als erstes ist ein zusätzlicher Beitrag zum Fotostrom durch den aufgetragenen PcZn Film erklärbar. Dafür spricht der stark erhöhte Dunkelstrom und die Drift dieses Dunkelstroms. Zwei Effekte sind hier zu betrachten. Dipl. Phys Harry Brinkmann hat in seiner Diplomarbeit den Verlauf der Leitfähigkeit eines PcZn Films während des Aufdampfens (Abbildung 112), Abkühlens nach dem Aufdampfen (Abbildung 139) und nach der Belüftung untersucht (Abbildung 140). Die Leitfähigkeit eines 33nm dicken PcZn-Films auf amorphem Silizium ist stark temperaturabhängig. Nach dem Aufdampfen nimmt sie im Vakuum ab. Der Stromstärke bei 10V Biasspannung sinkt von 420pA auf 320pA. Sie erreicht allerdings nicht wieder die Ausgangsleitfähigkeit des unbedampften Substrates (200pA).

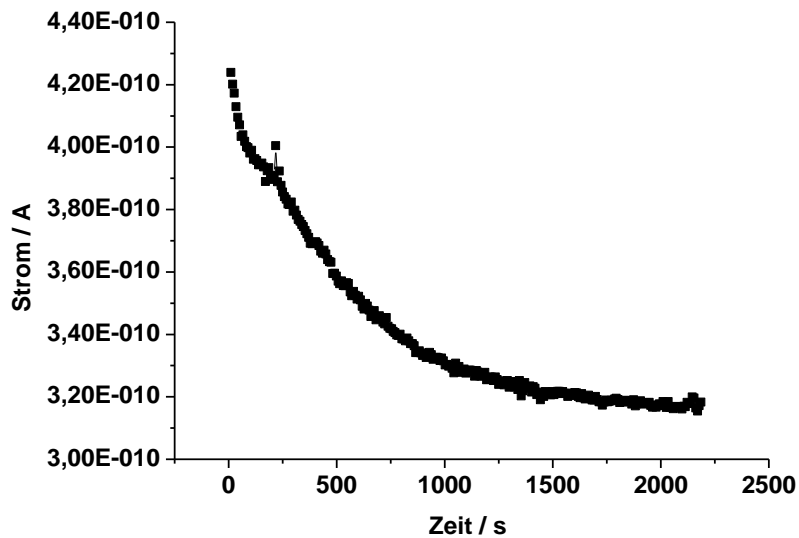


Abbildung 139: Stromentwicklung von 33 nm PcZn auf a-Si nach Beenden des Aufdampfens im Hochvakuum

Während des Belüftens der Vakuumkammer steigt der Strom bei 10V Biasspannung um eine Größenordnung auf 3,4nA innerhalb von 40min. Man kann also sagen, dass eine 33 nm dicke Schicht von PcZn auf amorphem Silizium im Vakuum leitfähig ist. Der starke Stromanstieg während des Belüftens kann durch eine Dotierung des PcZn-Films durch den Luftsauerstoff erklärt werden.

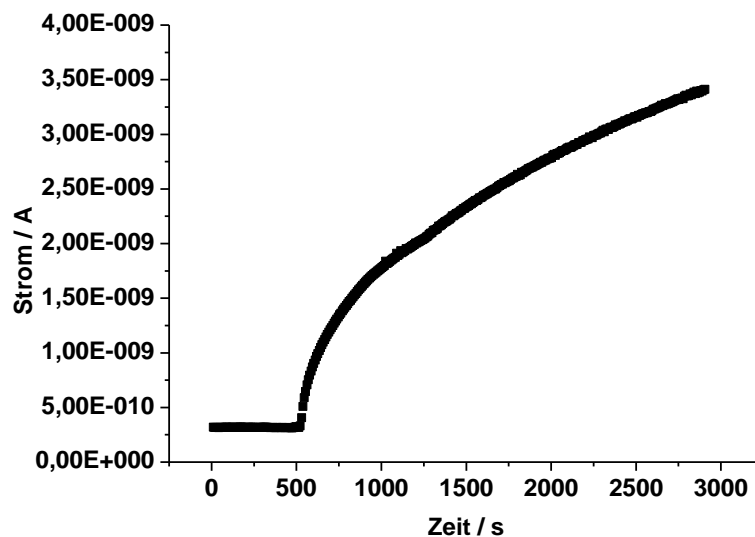


Abbildung 140: Stromentwicklung eines 33nm dicken PcZn Films auf amorphem Silizium bei Belüftung

Die Erhöhung des Dunkelstroms während der Messung kann sowohl auf die Erwärmung der Probe während der Belichtung als auch auf eine nicht abgeschlossene Dotierung durch

Luftsauerstoff zurückgeführt werden. Der Einfluss des PcZn Films auf die Leitfähigkeit ist sehr wahrscheinlich, da PcZn auf amorphem Silizium während des Aufwachsens für einen 10nm dicken Film, ein Leitfähigkeitsmaximum zeigt (Abbildung 112).

Als Zweites ist auch die Injektion der durch die Belichtung entstandenen Ladungsträger im PcZn in das Silizium denkbar. Allerdings erklärt dies nicht die Erhöhung des Dunkelstroms. Zum Vergleich wurden die Messungen mit 10nm F₈PcZn wiederholt. Die Leitfähigkeit von 10nm F₈PcZn ist im Vakuum deutlich geringer als 10nm PcZn (Vergl. Abbildung 105 und Abbildung 109), außerdem bricht die Leitfähigkeit bei Belüftung durch den n-leitenden Charakter des F₈PcZn ein.⁸⁴ Diese Voraussetzungen sollten den Einfluss des F₈PcZn Films auf den Dunkelstrom minimieren. Deshalb sollte die Messung einen eventuellen Leitfähigkeitsanstieg durch Injektion von Ladungsträgern ins Silizium deutlicher zeigen. Wie erwartet, war der Dunkelstrom in beiden Messungen sehr ähnlich (4pA unbeschichtet und 5,1pA beschichtetes Substrat) und erhöhte sich während der Messung nicht. Die Fotostromspektren dieser Messungen sind sehr ähnlich (Abbildung 141). Die Lage des Strommaximas bei 500nm ist identisch. Nur der absolute Wert nimmt durch die Beschichtung mit F₈PcZn ab. Dieses ist durch die Streuung des Lichts durch den Pc-Film zu erklären. Der Anteil des Lichts, das den a-Si Film erreicht sinkt ab. Im Bereich der Q-Bande des F₈PcZn bei 630nm ist eine Verschiebung des zweiten Strommaximums zu beobachten. Es wird zu größeren Wellenlängen verschoben. Es gibt also auch hier einen Beitrag des F₈PcZn zum Fotostrom. Dafür spricht auch der geringere Abfall des Fotostroms im Vergleich zu dem Wellenlängenbereich bei 500nm. Leistete der F₈PcZn-Film keinen Beitrag zum Fotostrom wäre durch die Absorption und Streuung ein größerer Abfall zu erwarten.

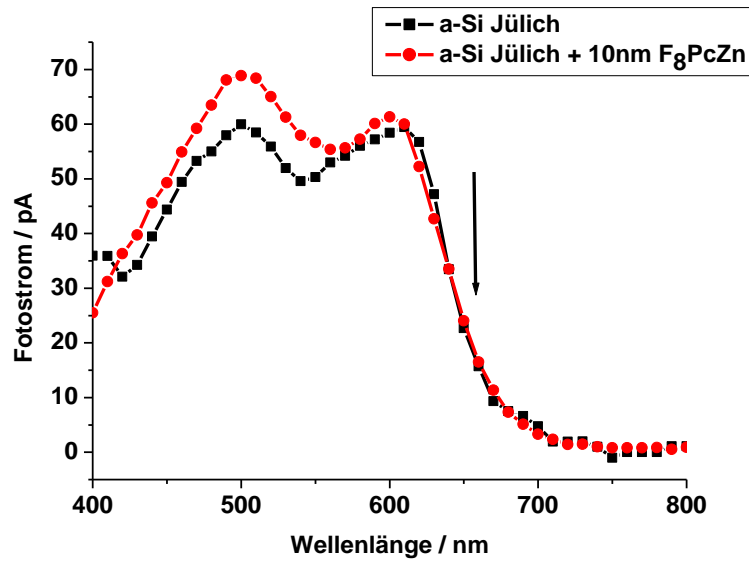


Abbildung 141: Fotostromspektrum von unbeschichtetem und mit 10nm F₈PcZn beschichtetem amorphem Silizium aus Jülich. (10V Bias, normiert auf 10¹⁴Photonen/scm²)

Die gleichen Messungen wurden auch mit mikrokristallinem Silizium durchgeführt. Allgemein gilt bei diesen Messungen, dass der Fotostrom durch das Beschichten sowohl mit PcZn als auch mit F₈PcZn zunimmt (Abbildung 142, Abbildung 143). Die Zunahme ist dabei besonders groß im Bereich der größten Absorption des μ -Si im Bereich von 450 bis 570nm.

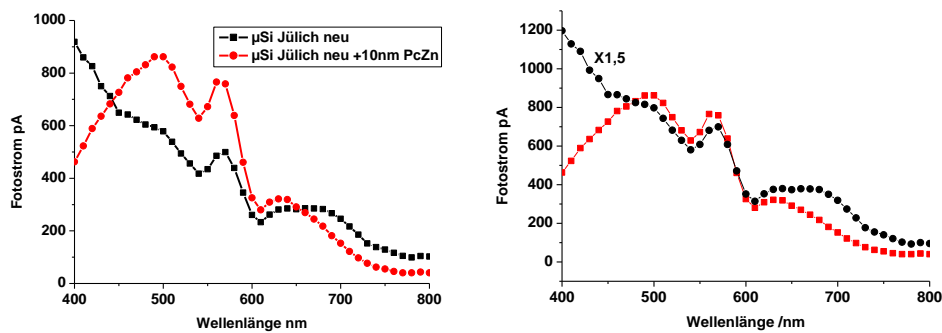


Abbildung 142: Links: Fotostromspektrum von unbeschichtetem und mit 10nm PcZn beschichtetem μ -Silizium aus Jülich. (10V Bias, normiert auf 10¹⁴Photonen/scm²), Rechts: gleiches μ Si-Spektrum mit angepasstem μ Si-Spektrum mit PcZn (Faktor 1,5)

Diese Zunahme ist nicht durch den Einfluss des Pc-Films zu erklären, da gerade in diesem Bereich die Absorption der verwendeten Phthalocyanine minimal ist. Eher ist diese Zunahme auf einen allgemeinen Einfluss der Vakuumbehandlung auf den Siliziumfilm zurückzuführen. Auch sanken die Dunkelströme durch das Beschichten. So sank der Dunkelstrom durch F₈PcZn von 260pA auf 86pA und durch PcZn von 473 auf 86pA ab. Eine Verringerung der Leitfähigkeit durch entfernen adsorbierten Wassers ist denkbar. Deshalb wurde ein Faktor von

1,5 verwendet, um die Veränderungen durch die Vakuumbehandlung auszugleichen. Vergleicht man die Fotostromspektren nach Ausgleich dieser allgemeinen Zunahme (rechte Bilder), wird deutlich, dass der Fotostrom besonders stark in den Bereichen abnimmt, in denen die Phthalocyanine absorbieren. Das sind die Bereiche bei 400nm und zwischen 620 und 720 nm. Dies lässt nur den Schluss zu, dass durch die Absorption des Phthalocyanins weniger Licht das Silizium erreicht und somit weniger Photonen zur Fotoleitung beitragen.

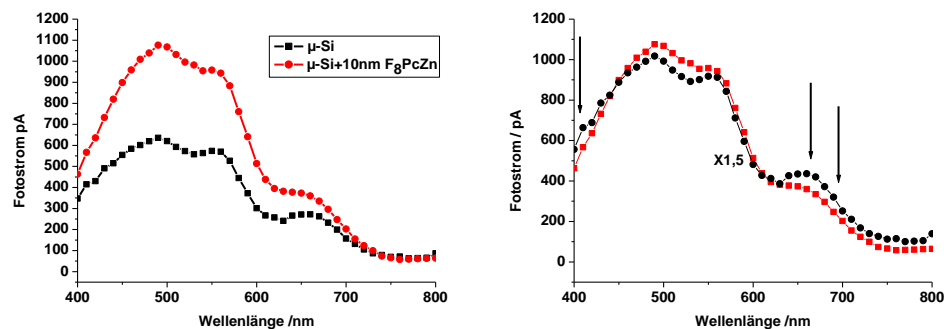


Abbildung 143: Links: Fotostromspektrum von unbeschichtetem und mit 10nm F₈PcZn beschichtetem μ -Silizium aus Jülich. (10V Bias, normiert auf 10^{14} Photonen/s*cm²), Rechts: gleiches μ Si-Spektrum mit angepasstem μ Si-Spektrum mit PcZn (Faktor 1,5)

Zum Vergleich wurden auch dünne Silizium- Filme, die in Darmstadt in der Kammer zur Kompositherstellung präpariert wurden, vermessen. Die Proben wurden in Gießen durch Aufbringen von Silberleitlack kontaktiert. Hierzu wurden die Proben mit einer LOT Oriel Xenonlampe belichtet. Anschließend wurden durch oben beschriebene Filter einzelne Wellenlängen im Bereich der Q-Bande des PcZn ausgewählt. Es wurden erneut Fotostrome gemessen. Anschließend wurden die Proben in die Aufdampfkammer verbracht und mit einem 11 nm dicken PcZn Film bedampft und erneut vermessen. Zur Messung wurde ein Keithley 6530 Elektrometer verwendet mit einem Bias von 50V. Die Dunkelströme der Proben und die Fotostrome bei weißem Licht sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14:

Probe	Gemittelter Dunkelstrom	Fotostrom weißes Licht (gemittelt)
23 unbedampft	1,7pA	29,7nA
23 bedampft mit 11nm PcZn	7,5pA	20,8nA
26 unbedampft	130pA	40,8nA
26 bedampft mit 11nm PcZn	87,5pA	15,1nA
28 unbedampft	71pA	235nA
28 bedampft mit 11nm PcZn	30,3pA	186,5nA

Im Gegensatz zur Probe 23, bei der Dunkelstrom durch das Aufdampfen von PcZn ansteigt, sinkt er bei den Proben 26 und 28 ab. Zu erwarten wäre eine Erhöhung des Dunkelstroms bei allen drei Proben, da PcZn einen Beitrag dazu liefern sollte. Ein Absinken ist nur durch Veränderungen während des Aufdampfens zu erklären. Da die Proben während der Messungen der Laborluft ausgesetzt waren, ist zu vermuten, dass eventuell anhaftendes Wasser im Vakuum von den Proben entfernt wurde. Allerdings sinken auch die Fotoströme bei allen drei Proben bei Belichtung mit weißem Licht nach dem Bedampfen deutlich ab. Dieses kann nicht durch die Entfernung des Wassers erklärt werden. Vielmehr ist diese Veränderung direkt auf den PcZn Film zurückzuführen. Eine Filterwirkung des PcZn bzw. Streueffekte an der Oberfläche, so dass weniger Licht das Silizium erreicht, ist die wahrscheinlichste Erklärung.

Um dennoch den Einfluss des PcZn auf die Fotoleitung der Proben untersuchen zu können werden hier nur die Anteile ausgewählter Wellenlängen am Gesamtphotostrom betrachtet. Dabei zeigten die Proben 23 und 28 sehr geringe Änderungen durch das Aufdampfen des PcZn Films. Der Fotostromanteil der Wellenlängen der Hauptabsorption des PcZn nahm sogar leicht ab. Dieses ist wahrscheinlich durch eine Absorption des PcZn Films zurückzuführen und die damit verbundene geringerer Photonenstromdichte im Silizium. PcZn absorbiert in diesen Proben Licht, trägt aber nicht zur Fotoleitung bei. Die Fotoleitfähigkeit resultiert einzig aus dem Silizium. (Abbildung 144, Abbildung 145).

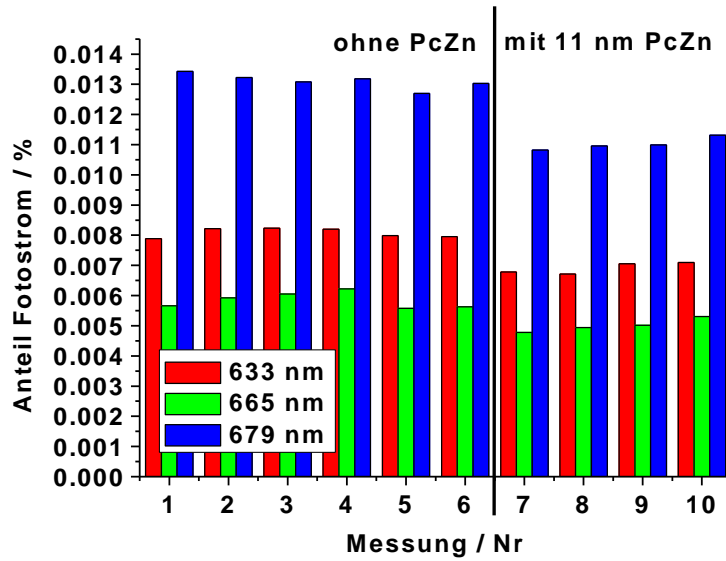


Abbildung 144: Anteil der Fotoleitung bei ausgewählten Wellenlängen, a-Si Darmstadt (Probe 23)

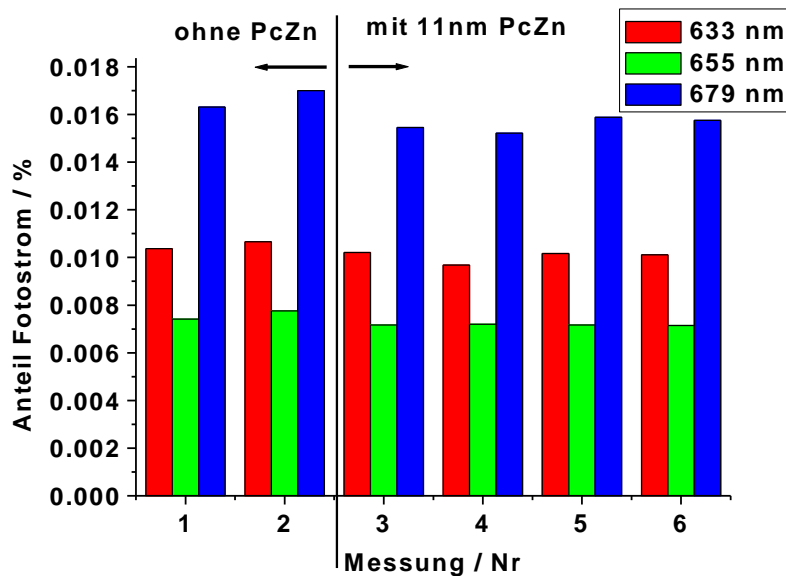


Abbildung 145: Anteil der Fotoleitung bei ausgewählten Wellenlängen, a-Si Darmstadt (Probe 28)

Allerdings ist eine Erhöhung des prozentualen Fotostroms bei der Probe 26 im Bereich der PcZn Absorptionsbande deutlich erkennbar (Abbildung 146). Der Anteil des Fotostroms bei den ausgewählten Wellenlängen stieg um 40 % an. Das ist überraschend, da die Verringerung der Dunkelleitfähigkeit nach dem Aufdampfen nicht für einen geschlossenen PcZn Film spricht, da dieser die Dunkelleitfähigkeit erhöhen würde. Liegt allerdings kein geschlossener PcZn-Film vor, kann die Erhöhung der Fotoleitfähigkeit nicht auf Leitung im PcZn Film zurückgeführt werden, da die Probe 26 gemeinsam mit den Proben 28 und 23 mit PcZn

bedampft wurde und dann auch die Fotoleitfähigkeitserhöhung bei den gewählten Wellenlängen auftreten hätte müssen. Diese Messung kann einen Hinweis darauf liefern, dass die im PcZn generierten Ladungsträger nicht im PcZn Film zu den Silberkontakten gelangen, sondern ins Silizium injiziert werden.

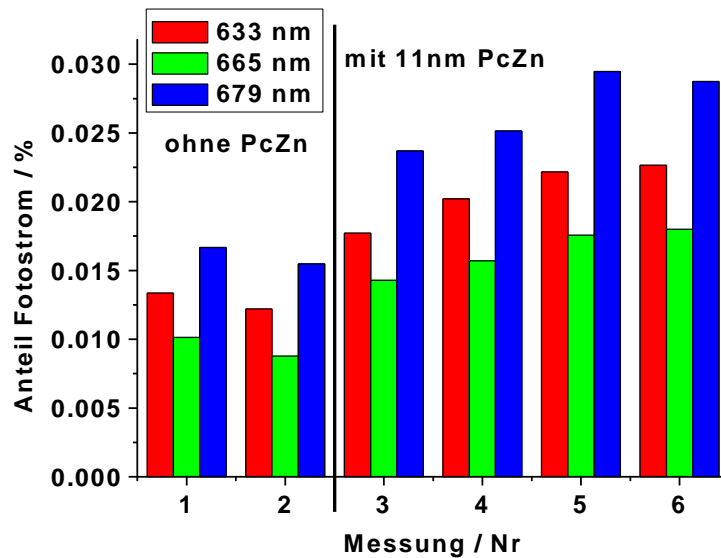


Abbildung 146: Anteil der Fotoleitung bei ausgewählten Wellenlängen, a-Si Darmstadt Probe 26

Eine weitere Verbesserung der Ergebnisse erbrachte das Aufbringen der Silberkontakte kurz nach der Präparation des Siliziums noch im Vakuum. Die Probe 42 wurde in Darmstadt präpariert, mit Silberkontakten versehen und noch am selben Tag nach Gießen überführt, wo sie bei ausgewählten Wellenlängen vermessen wurde (Abbildung 147).

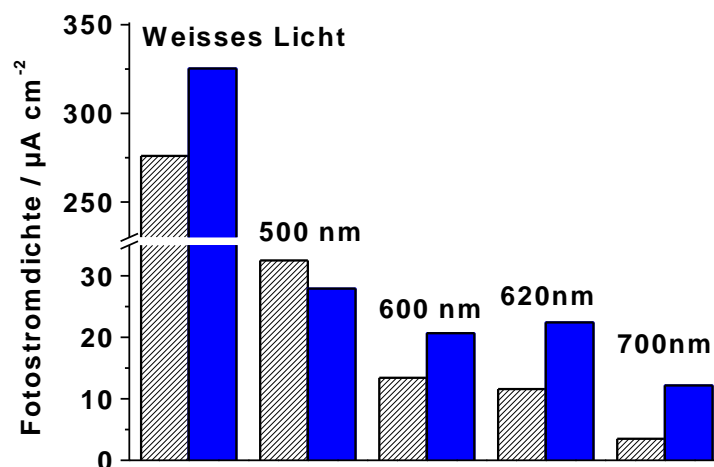


Abbildung 147: Erhöhung der Fotostromdichte durch Aufdampfen von PcZn bei ausgewählten Wellenlängen (grau Si, blau Si + 10nm PcZn), Probe 42

Deutlich wird bei dieser Messung der Anstieg der Fotoleitfähigkeit der Probe. Diese findet in dem Bereich der Q-Bande des α -Zinkphthalocyanins (600-700nm) statt (Abbildung 147). Das spricht wiederum für eine Beteiligung des PcZn an der Gesamtfotoleitung. Ein gleichzeitige Abnahme im Hauptabsorptionsbereich des Siliziums (500nm) ist auf Streueffekte zurückzuführen.

Die Dunkelströme waren vor dem Bedampfen (87pA) und nach dem Bedampfen (88pA) sehr ähnlich. Vorherige Erfahrungen zeigen, dass die Vakuumbehandlung in der Regel zu einer Erniedrigung der Dunkelleitfähigkeit wegen der Entfernung eventuell vorhandenen adsorbierten Wassers führt. Der leichte Anstieg ist auf einen Beitrag durch den PcZn-Film zurückzuführen. Bei dieser Probe ist ein geschlossener PcZn Film vorhanden. Dieser trägt zur Erhöhung der Fotoleitfähigkeit bei. Ob es allein die Fotoleitung im PcZn-Film ist, die die Erhöhung verursacht, oder ob hier außerdem Ladungsträger in das Silizium injiziert werden kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Die Beschichtung dünner Siliziumfilme mit Phthalocyaninen hat einen Einfluss auf die Fotostromspektren des Siliziums. Dabei beschränkt sich der Einfluss für gut leitende Substrate wie Wafer und μ -Si auf eine Verringerung des Fotostroms durch Absorption von Photonen im Farbstoff. Der Effekt kehrt sich um für sehr schlecht leitende Substrate. Hier spielen mehrere mögliche Mechanismen eine Rolle. Am wahrscheinlichsten ist eine Eigenfotoleitung der Phthalocyaninfilme, die bei gut leitenden Substraten im Rahmen der Messungenauigkeit nicht beobachtet werden kann. Sie ist aber bei schlecht leitenden Substraten durch die sehr viel geringeren Ströme im Silizium messbar und trägt zur Leitfähigkeit des Gesamtsystems bei. Allerdings ist auch ein Mechanismus der Ladungsträgerinjektion vom Farbstoff auf das Silizium nicht auszuschließen. Hierfür sprechen die Erhöhung des Fotostroms bei der Probe 26 durch Bedampfen mit PcZn, die gemeinsam mit den Proben 23 und 28 beschichtet wurde, aber unterschiedliches Verhalten zeigt.

5.4. Fotoleitfähigkeit der Komposite aus Si und Pc

Die Arbeitsgruppe von Prof. Jägermann in Darmstadt präparierte unterschiedliche Arten von Silizium-Phthalocyanin-Kompositen zur Bestimmung der fotoelektrischen Eigenschaften.

Die unterschiedlichen Konzepte sollen hier kurz vorgestellt werden⁷⁶.

1. Koverdampfung:

Es wurden Phthalocyanin und Silizium zeitgleich abgeschieden. Dazu wurde eine Vakuumkammer sowohl mit einem heißen Draht zur Abscheidung von Silizium aus Silan und Wasserstoff und eine Knudsenzelle zur Abscheidung von Phthalocyanin bestückt. Um auszuschließen, dass der heiße Draht der Siliziumabscheidung das Phthalocyanin zerstört, wurde dieser durch eine Metallhülle vom Molekülstrahl des Pcs abgeschirmt. Dieser Aufbau ermöglichte es, Komposite aus amorphem Silizium und Phthalocyanin darzustellen. Allerdings konnte weder die Menge an Silizium noch die Menge an Phthalocyanin in situ bestimmt werden, so dass hier durch Absorptionsmessungen die Mengen abgeschätzt werden müssen. Dieses Vorgehen ermöglichte nur die Herstellung amorphen Siliziums.

2. Komposite aus sequentieller Abscheidung:

Ziel war ein Komposit aus mikrokristallinem Silizium, da mikrokristallines Silizium leitfähiger ist und eine indirekte Bandlücke hat und somit die Rekombination der Ladungsträger gehemmt sein sollte. Bei der Koverdampfung konnte kein mikrokristallines Silizium mit PcZn erhalten werden, da entweder die Substratoberfläche zu heiß für eine Abscheidung des PcZn war oder die niedrigere Temperatur oder die Anwesenheit des PcZn ein mikrokristallines Wachstum des Si verhinderte. Außerdem verbrauchte die Koverdampfung große Mengen von PcZn, so dass auf die sequentielle Abscheidung übergegangen wurde.

Zur Abscheidung der sequentiell abgeschiedenen Komposite wurde die gleiche Kammer wie oben beschrieben verwendet. Es wurden Silizium und Phthalocyanin immer im Wechsel abgeschieden. Die Temperatur des heißen Drahtes blieb konstant und es wurden entweder der Gasfluss des Silan-Wasserstoffgemisches, oder die Knudsenzelle eingeschaltet. Die Quelle, die nicht verwendet wurde, war durch einen Shutter abgeschirmt. So konnte weder der heiße Draht die Phthalocyaninmoleküle schädigen, noch das Phthalocyanin in der Knudsen Zelle verunreinigt werden. In Abbildung 148 sind die Absorptionsspektren dargestellt.

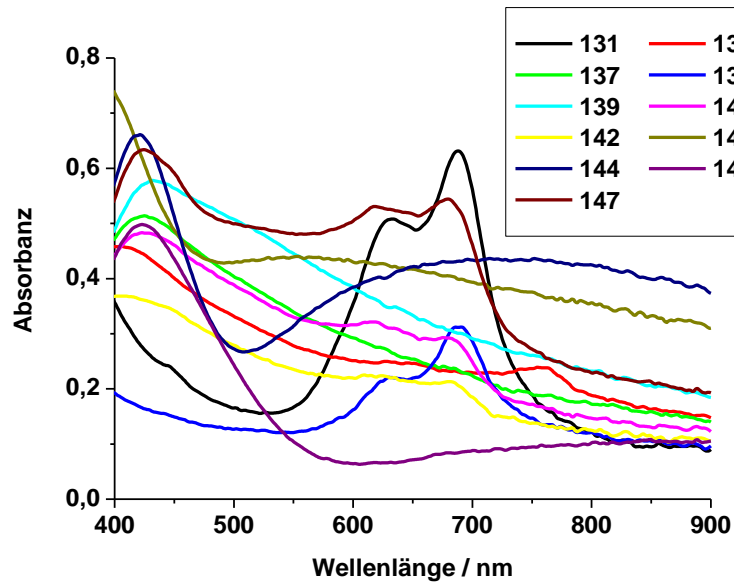


Abbildung 148: Absorptionsspektren sequentieller Composite (Zahlen sind die Probennummern)

Auch hier konnten die Mengen an Phthalocyanin nur aus den Absorptionsspektren abgeschätzt werden. (Tabelle 15). Dabei sind vier Fälle zu betrachten. Der erste Fall waren Proben, in denen nur wenig Silizium abgeschieden werden konnte. Dieses ist deutlich am Absorptionsspektrum zu erkennen. Dazu gehören die Proben 131 und 138. An diesen Proben konnte keine Fotoleitfähigkeit gemessen werden. Ein zweiter Fall waren Proben, die kein Phthalocyanin enthielten. Beispiele hierfür sind die Proben 137, 139 und 145. Die charakteristische Bande des Phthalocyanins fehlt vollständig. Dritter Fall Interferenz: Die Erhöhung der Absorption im Bereich zwischen 500 und 700 nm ist auf Interferenzen zurückzuführen. Eine Bestimmung der Phthalocyaninmenge war nicht möglich. Beispiele hierfür sind die Proben 143 und 144. Der Vierte Fall ist eine Mischung aus Phthalocyanin und Silizium, wie sie gewünscht war. Deutlich ist sowohl die abfallende Absorptionsbande des Siliziums als auch die charakteristische Q- Bande des Phthalocyanins zu erkennen. Dieses wurde in den Proben 136, 141, 142 und 147 gezeigt.

Die Anteile von PcZn wurden aus der Absorption der Q-Bande abgeschätzt. Dazu wurde nach Abzug des Siliziumspektrums die Absorption normiert. Als Normierung diente dabei das Spektrum aus der Abbildung 35. Aus der dadurch errechneten Schichtdicke des PcZn und der Gesamtschichtdicke wurde der Anteil an PcZn berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 15 zusammengefasst. Die Gesamtdicke der Proben wurde mit einem Schichtdickenmessgerät (Alphastep) bestimmt

Tabelle 15: Kompositproben aus Darmstadt

Probe	Dicke/ nm (gesamt)	Art	PcZn/nm (Reines Pc)	Anteil PcZn	Fotoleitung messbar
131	160	sequentiell	81	51%	ja
136	100	sequentiell	4,8	4,8%	ja
137	50	sequentiell	n.v.	-	nein
138	100	sequentiell	32,6	32,6%	nein
139	25	sequentiell	n.v.	-	Kurzschluss
141	170	sequentiell	8,4	5%	nein
142	180	sequentiell	6,6	3,6%	Kurzschluss
143	170	sequentiell	Interferenz	-	nein
144	100	sequentiell	Interferenz	-	nein
145	150	sequentiell	n.v.	-	nein
147	150	sequentiell	29,3	19,5%	nein
64	-	Koverdampfung	Interferenz	-	nein
63	200	Koverdampfung	Interferenz	-	ja

Die Fotoleitfähigkeitsmessungen der Komposite wurden mit dem oben beschriebenen Aufbau mit Interferenzfiltern durchgeführt.

Dabei gab es unterschiedliche Schwierigkeiten. So war der Dunkelstrom einiger Proben nicht stabil. Dieser driftete um mehrere Größenordnungen und selbst nach stundenlangem Belichten stellte sich kein stabiler Wert ein. Es handelte sich also nicht um ein Temperaturphänomen. Einige Proben zeigten überhaupt nur eine so geringe Fotoaktivität, dass diese nicht messbar war. Es sollen hier drei Messungen näher betrachtet werden. Probe 131 sollte durch den hohen Anteil an PcZn ein starkes Signal im Bereich der Q-Bande des PcZn zeigen. Die sequentielle Abscheidung sollte zu mehreren geschlossenen PcZn –Schichten führen, die dann analog den Versuchen auf a-Si aus Jülich zur Fotoleitung beitragen sollten. Eine Beschichtung mit PcZn auf dem a-Si aus Jülich führt zu einer relativen Erhöhung bei 630nm Wellenlänge. Diese ist bei der Probe 131 nicht zu erkennen (Abbildung 149). Allerdings ist eine leichte Erhöhung bei 700 nm erkennbar. Das PcZn scheint also einen Beitrag zur Fotoleitung zu leisten. Ob dieser über die ganze Q-Bande vorhanden ist, oder nur im Bereich von 700nm auftritt, kann aufgrund mangelnder Auflösung der Messpunkte nicht gesagt werden. Allerdings zeigt das Absorptionsspektrum der Probe 131 bei 688 nm ein Maximum der Absorbanz. Die Fotoleitfähigkeitsänderung, die vom PcZn herrührt ist also im Vergleich zur Absorbanz um 12 (± 10) nm verschoben.

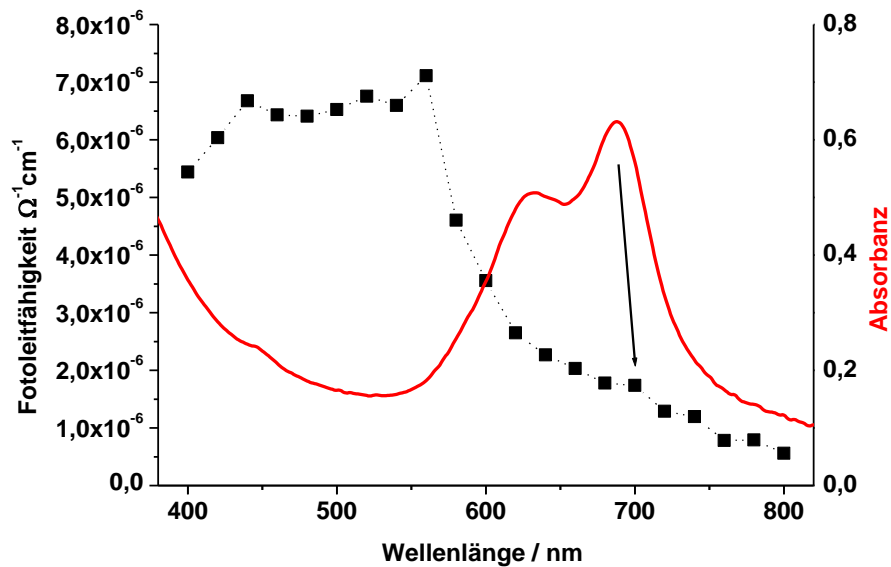


Abbildung 149: Fotoleitfähigkeitsmessung von Kompositmaterial aus amorphem Silizium und PcZn. (Probe 131) , rot Absorptionsspektrum

Ähnliches Verhalten zeigt die Probe 63 (Abbildung 150). Auch hier ist eine Erhöhung bei 630nm nicht zu beobachten. Hier ist allerdings eine Erhöhung bei 720 deutlich erkennbar. Die Erhöhung ist weitere 10nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Erhöhung wird besonders deutlich, wenn man sie gegen das Absorptionsspektrum von amorphem Silizium betrachtet.

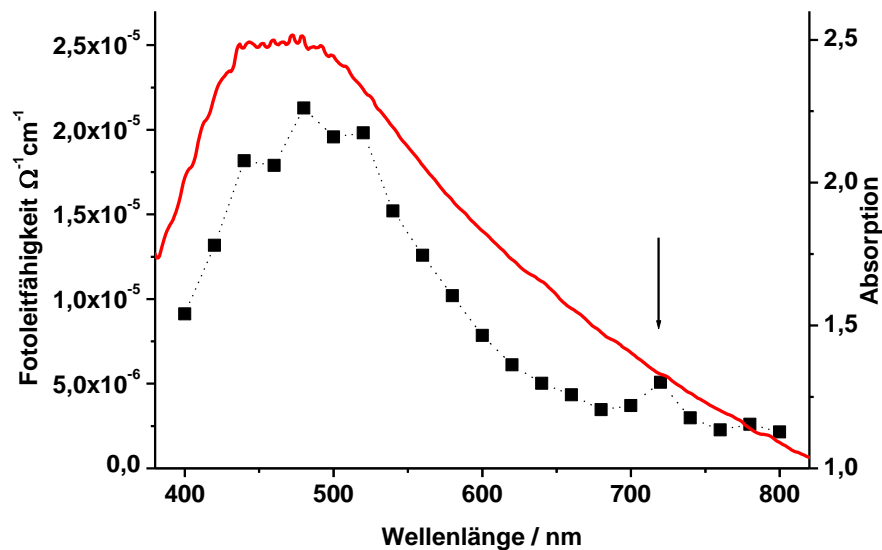


Abbildung 150: Fotoleitfähigkeitsmessung von Kompositmaterial aus amorphem Silizium und PcZn. (Probe 63) Zum besseren Vergleich ist das Absorptionsspektrum von amorphem Silizium dargestellt.

Das Absorptionsspektrum der Probe 63 zeigt ein Interferenzmuster (Abbildung 151). Eine signifikante PcZn-Bande ist nicht zu erkennen. Deshalb ist es auch nicht möglich den Anteil an PcZn in der Probe zu bestimmen. Dieser Anteil ist aber deutlich geringer als in der Probe 131.

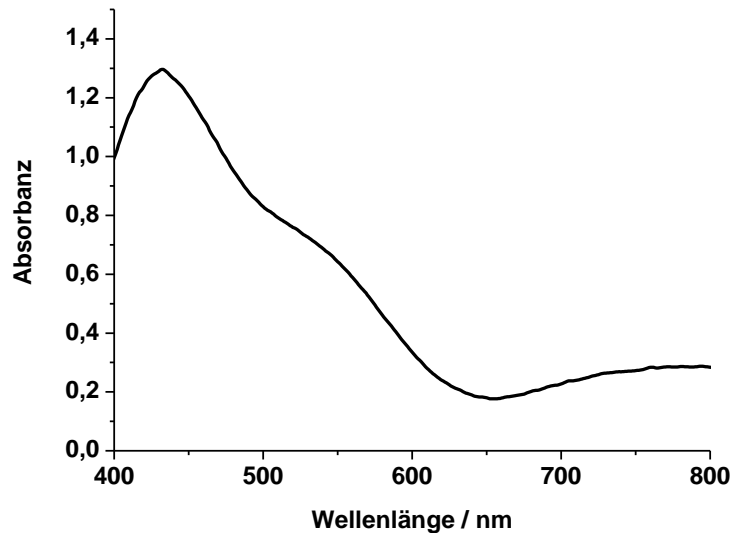


Abbildung 151: Absorption der Probe 63

Die Probe 136 zeigt eine um fast 2 Größenordnungen kleinere Fotoleitfähigkeit als die Probe 63. Allerdings ist hier eine verstärkte Fotoleitfähigkeit im gesamten Bereich der Q-Bande des PcZn zu beobachten. In Abbildung 152 ist das Fotoleitfähigkeitsspektrum und das Absorptionsspektrum der Probe dargestellt. In dieser Probe ist deutlich weniger PcZn als in der Probe 131. Nur die Menge an PcZn die einer Filmdicke von 4,8nm entspricht ist vorhanden. Diese Menge reicht nicht aus, einen geschlossenen Film zu bilden, da diese Menge in drei Schritten abgeschieden wurde. Allerdings ist es denkbar, dass es Leitungspfade durch das PcZn gibt.

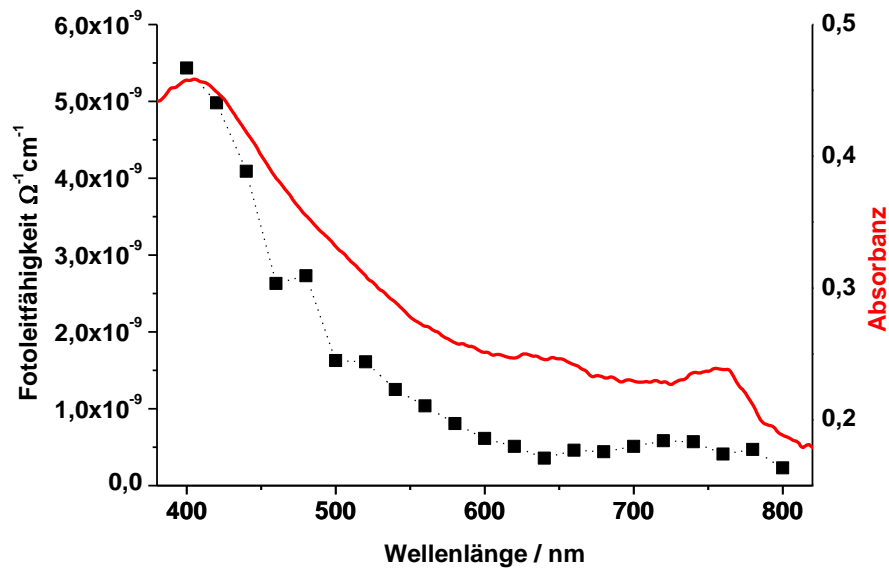


Abbildung 152: Fotoleitfähigkeitsmessung von Kompositmaterial aus amorphem Silizium und PcZn. (Probe 136) Zum besserem Vergleich ist das Absorptionsspektrum der Probe dargestellt.

Eine Erhöhung der Fotoleitfähigkeit im Bereich der Hauptabsorption des PcZn ist zu beobachten.

6. Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse

Es wurden in dieser Arbeit das Wachstum von Zinkphthalocyaninen auf Silizium und auf PI und die Eignung dieser Farbstoffe für einen Einsatz in organischen Feldeffekttransistoren und farbstoffsensibilisierten Solarzellen untersucht.

Das Wachstum auf Silizium wurde durch spektroskopische Reflektionsmessungen mit den Ergebnissen der Transmissionsmessungen auf Glas verglichen. Die Eignung der Reflexionsmessung wurde durch ellipsometrische Messungen überprüft. Dabei konnte auch die Orientierung der Moleküle auf der Siliziumoberfläche bestimmt werden. Die sehr große Übereinstimmung der Spektren für größere Bedeckungen lassen auf einen prinzipiell gleichen Wachstumsmechanismus auf Glas und Silizium schließen. Die Morphologie der Filme wurde durch Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Obwohl die fluorierten Phthalocyanine sehr weiche Filme bilden, die durch den Cantilever des Rasterkraftmikroskopes zusammengeschoben wurden, konnten aus den entstandenen Kratern die Schichtdicke bestimmt und daraus Aussagen über die Art des Films gemacht werden. Dabei wurde deutlich, dass im Rahmen der Messgenauigkeit die Filme von PcZn , F_4PcZn und F_8PcZn schon bei Schichtdicken von 10nm geschlossen sind und prinzipiell eine elektrische Leitung gegeben sein sollte. Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen untermauerten dieses. Bei den vier Pcs ist schon bei 10nm eine Leitfähigkeit messbar. Allerdings wurde bei diesen Messungen auch deutlich, dass es mit zunehmender Filmdicke zu einer Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Filme kommt. Denn der Anstieg der Leitfähigkeit ist bei geringeren Bedeckungen größer als beim weiteren Verlauf des Aufdampfens. Ganz besonders deutlich wird das beim PcZn , bei dem die Leitfähigkeit trotz Aufbringens von mehr Material sogar absinkt. F_{16}PcZn zeigt bei den Schichtdicken von 10, 30 und 50 nm nur sehr geringe elektrische Leitfähigkeit. Diese steigt erst bei 70nm stark an. Auch die Rasterkraftaufnahmen sind für F_{16}PcZn am wenigsten aussagekräftig.

Die optischen Spektren während des Wachstums auf PI zeigen für alle Pcs eine geringere Aufspaltung als während des Wachstums auf Glas. Diese geringere Aufspaltung wird durch eine zusätzliche Bande im Bereich der Monomerenbanden hervorgerufen. Die Filme enthalten also einen größeren Anteil von monomerem Pc. Dieser ist auf das Eindringen von Pc Molekülen in das PI Material zurückzuführen. Bei weiterem Aufdampfen nähert sich das Spektrum dem bekannten Spektrum auf Glas immer weiter an. Daraus wird deutlich, dass bei größeren Bedeckungen das Substratmolekül keinen Einfluss mehr auf das Wachstum von Pc-

Filmen besitzt. Das Wachstum auf Silizium ist dem Wachstum auf Glas sehr ähnlich. Das Spektrum spaltet allerdings schon früher auf und erreicht die Form des Spektrums für dicke Filme schneller. Das liegt an der geringeren Rauigkeit des Substrats.

Die Fotoleitfähigkeitsänderung des Siliziums durch Sensibilisierung mit einem Farbstoff ist ein Grenzflächeneffekt. Um diesen definiert untersuchen zu können, benötigt man eine definierte Grenzfläche. Man benötigt ein definiertes Substrat und eine definierte Phthalocyaninschicht. Si-Wafer sind in ihren optoelektronischen Eigenschaften konstant. Filme der Phthalocyanine wurden durch Ellipsometrie näher untersucht und es konnte festgestellt werden, dass die Phthalocyaninmoleküle auf Silizium bevorzugt stehend angeordnet sind. Diese Orientierung ist vorteilhaft für eine Leitung durch die Phthalocyanine entlang der Substratoberfläche, da die Überlappung der Π -Orbitale maximal ist und die Leitung durch diese Überlappung erfolgt. Dieses Wachstum ist eine Voraussetzung für eine große Ladungsträgerbeweglichkeit parallel zur Substratoberfläche, die in einem organischen Feldeffekttransistor gewünscht ist. Allerdings ist die Überlappung der Π -Orbitale mit den Orbitalen des Substrates klein. Dieser Umstand sollte die Injektion in das Substrat, wie für die sequentiellen Komposite gewünscht erschweren.

Temperaturabhängige Messungen haben gezeigt, dass Phthalocyanine bis 300°C auf der Oberfläche im Hochvakuum stabil sind. Das ist etwa 20-30° mehr als beim Aufdampfen aus einem Tiegel benötigt werden. Das spricht für eine rel. starke Wechselwirkung des Phthalocyanins mit dem Substrat. Diese starke Wechselwirkung ist ein Anhaltspunkt für einen geringen Abstand der Moleküle zum Substrat. Dieses Ergebnis sollte die Injektion von Ladungsträgern aus dem organischen Halbleiter in das Substrat begünstigen.

Durch Bestimmung der relativen Lage des HOMO der fluorierten Phthalocyanine zum Leitungsband des Silizium konnte die prinzipielle Eignung des Phthalocyanins als Sensibilisator nachgewiesen werden.

Die fotoelektrische Charakterisierung eines kombinierten Systems aus zwei Halbleitern birgt viele Schwierigkeiten, da beide Halbleiter sehr ähnliche Eigenschaften haben. Sowohl Silizium als auch Phthalocyanine leiten den elektrischen Strom. Die Leitfähigkeit ist im Allgemeinen im Dünnschichtsilizium aufgrund der Herstellungsmethode in Wasserstoffatmosphäre durch die prinzipielle p- Dotierung höher, als im Phthalocyanin. Auch sind beide Halbleiter Fotoleiter. Die Fotoleitung war aufgrund der sehr unterschiedlichen Proben nur durch Referenzmessungen und spektral aufgelöste Messungen zugänglich. Allgemein kann gesagt werden, dass das Aufbringen des Pcs auf gut leitende Substrate zu

einer Verringerung der Fotoleitung führte. Das ist auf die starke Lichtabsorption der Pcs zurückzuführen. Sie wirken gleichsam als optischer Filter. Die Fotoleitung der Phthalocyanine wurde durch die Fotoleitung des Siliziums überdeckt. Bei schlecht leitenden Proben ist der Einfluss des Phthalocyanins deutlich zu erkennen. Gerade im Bereich der Hauptabsorption des Phthalocyanins erhöht sich die Fotoleitung der Proben durch Aufbringen eines dünnen Pc Films. Dieses kann auf die Eigenfotoleitfähigkeit des Phthalocyanins zurückgeführt werden. Allerdings zeigen auch Filme, die keine Veränderung in ihrer Dunkelleitfähigkeit durch das Aufbringen des Pc zeigen, einen Anstieg der Fotoleitfähigkeit. Die konstante Dunkelleitfähigkeit spricht für einen nicht geschlossenen Pc Film. So muss auch über einen anderen Mechanismus der Fotoleitfähigkeitserhöhung nachgedacht werden. Ein weiteres Indiz dafür ist die erhöhte Fotoleitfähigkeit im Bereich der Q-Bande in Kompositmaterial aus Si und Pc. In diesem Material ist die Ausbildung eines geschlossenen Pc-Films der zur Fotoleitung beiträgt, zwar nicht auszuschließen aber nicht zu erwarten.

7. Schlussfolgerungen

Die Diskussion zur Arbeit soll in zwei Teile geteilt werden. Im ersten Teil wird das Wachstum von Zink-Phthalocyaninen auf unterschiedlichen Substraten betrachtet. Im zweiten Teil wird die Eignung von Zink-Phthalocyaninen in Hybridmaterialien mit Silizium zum Einsatz in der Photovoltaik betrachtet.

7.1. Wachstum von Zink-Phthalocyaninen auf unterschiedlichen Substraten

Der Einsatz von organischen Halbleitern in elektronischen Bauteilen wird sehr stark durch die Kristallstruktur und damit auch die Morphologie bestimmt. In dieser Arbeit wurde das Wachstum dünner Zink-Phthalocyaninfilme auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Dazu wurden optische und elektrische Charakterisierungen verwendet. Als Referenzsystem wurde das gut untersuchte Wachstum unfluorierter Zink-Phthalocyaninfilme und perfluorierter Pc Filme auf Glas verwendet. Die Kombination aus den elektrischen und optischen Ergebnissen ermöglicht einen tieferen Einblick in die Mechanismen des Wachstums. Weiterführende Messungen auf dünnen PI – Filmen zeigen deutlich die Unterschiede des Wachstums auf weichen und harten Substraten auf. Die Ergebnisse sollen hier für die einzelnen verwendeten Phthalocyanine diskutiert werden.

1. PcZn:

Aus den optischen Spektren wird deutlich, dass PcZn auf Glas in drei Phasen aufwächst. Die erste Phase ist der Bereich von 0 bis 10nm. Diese Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass in diesem Bereich die Q-Bande stärker aufspaltet und sich rotverschiebt. In der zweiten Phase von 10 bis 50 nm bleiben die Lagen der Bandenmaxima konstant. In der dritten Phase von 50 bis 167 nm verschiebt sich die Q_1 -Bande in den längerwelligen Bereich. Das ist durch eine weitere Aufspaltung der Bande und damit das Entstehen einer zusätzlichen Schulter bei 580nm zu erklären. Betrachtet man zusätzlich zu diesen Ergebnissen die Leitfähigkeitsmessungen während des Wachstums, sind deutliche Parallelen erkennbar. PcZn zeigt einen starken Stromanstieg im Bereich bis zu 10nm. Diese Tatsache spricht für ein Lagenwachstum, da nur bei Lagenwachstum genügend Leitungspfade in den ersten 10nm (Phase 1 in den Spektren) zur Verfügung stehen. Danach sinkt der Strom ab. Der Film wird

kannibalisiert und es kommt zu Inselwachstum. In den Spektren ist dies durch den Bereich der konstanten Bandenmaxima gekennzeichnet. Diese Inseln zeigen das spektrale Verhalten des Volumenmaterials, tragen aber nur sehr gering zum Stromfluss bei. In der 3. Phase der spektroskopischen Untersuchungen kommt es zu der weiteren Aufspaltung der Q_1 -Bande. Dieses kann erklärt werden durch weitere Wechselwirkungen im Film, die durch ein Zusammenwachsen der Inseln entstehen. In den Leitfähigkeitsmessungen ist dieser Punkt nicht so scharf definiert, aber der Stromfluss steigt ab einer Filmdicke von ca. 50nm nicht linear zur Filmdicke an sondern stärker. Auch dieses kann durch ein Zusammenwachsen der Inseln erklärt werden. Ein weiteres Indiz für diesen 3 Phasenmechanismus liefern die AFM Aufnahmen. Hier wird deutlich, dass der 10nm dicke Film eine geringere Rauigkeit aufweist, als der 30nm dicke Film. Es kommt also auch zu einem verstärkten Inselwachstum. Der 50nm dicke Film zeigt wiederum eine geringe Rauigkeit. Das ist auf das verstärkte Zusammenwachsen der Inseln zurückzuführen.

Das Wachstum von PcZn auf amorphem Silizium zeigt in den Leitfähigkeitsmessungen ein sehr ähnliches Verhalten zu dem Verhalten auf Glas. Das liegt an der ähnlichen Rauigkeit der Substrate und durch die Oxidation der Siliziumoberfläche sehr ähnliche Wechselwirkungspotentiale der Oberflächen amorphen Siliziums und Glas. Die optischen Spektren auf Silizium, die aufgrund der besseren Reflexionseigenschaften auf kristallinem Silizium durchgeführt wurden, zeigen auch ein ähnliches Verhalten wie die Spektren auf Glas. Allerdings ist die erste Phase auf geringere Schichtdicken beschränkt. Hier ist das Lagenwachstum auf den Bereich bis 4 nm beschränkt. Dadurch wird deutlich, dass die erste Phase auch durch die Rauigkeit des Substrates beeinflusst wird. Eine höhere Rauigkeit verzögert die Inselbildung. Also wird durch die Rauigkeitserhöhung die Mobilität der PcZn Moleküle auf dem Substrat herabgesetzt. Das Wachstum auf PI ist gekennzeichnet durch das Eindringen von PcZn Molekülen in die Polymermatrix. In den Spektren ist bis zu Schichtdicken von 2,5nm ein Einfluss des Lösungsmittelspektrums erkennbar. Früher als beim Wachstum auf Glas ist die zusätzliche Schulter schon bei Filmdicken von 5nm deutlich erkennbar. Es scheint also so zu sein, dass sich auf PI Korngrenzen zwischen den Inseln schon früher ausbilden. Allerdings ist das Spektrum für einen 167nm dicken Film auf Glas und PI fast identisch. Das bedeutet, dass das Wachstum für relativ dicke Filme nicht mehr vom Substrat beeinflusst wird.

F₄PcZn:

Die optischen Spektren von F₄PcZn auf Glas entsprechen den Spektren von PcZn auf Glas. Allerdings sind die drei Phasen bei weitem nicht so ausgeprägt. Die erste Phase in der sich die ersten Moleküllagen ausbilden beschränkt sich auf den Bereich bis 5nm. Dieses ist der Bereich in dem sich die ersten Lagen ausbilden. Danach bleibt die Bandenlage bis ca. 16,7nm stabil. Das ist wiederum, wie schon beim PcZn gesehen der Bereich in dem die Lagen sich wieder auflösen und es zu einem Inselwachstum kommt. Danach wird die Aufspaltung größer. Das ist vor allem auf die frühere Herausbildung der Bande bei 580nm zurückzuführen. Dieses Gesamtverhalten lässt sich durch eine geringere Ausprägung des Lagenwachstums beschreiben. F₄PcZn wächst schon nach wenigen nm in Inseln auf. Die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche ist höher als beim PcZn, so dass die Entstehung von Inseln, die zu einer geringen Leitfähigkeit gerade bei geringen Schichtdicken führt, begünstigt ist. In den elektrischen Messungen ist der für PcZn charakteristische starke Anstieg zu Beginn des Aufdampfens nicht so stark ausgeprägt. Das liegt erstens an der geringeren Leitfähigkeit des F₄PcZn und auch an der höheren Beweglichkeit der Moleküle auf dem Substrat, so dass sich schon zu Beginn keine vollständigen Lagen ausbilden, bzw. diese sich schon früher auflösen. Es kommt auch zu keiner Kannibalisierung der ersten Lagen. Das wird deutlich darin, dass es zu keinem Stromabfall kommt. Der Stromanstieg verringert sich nur. Bei höheren Bedeckungen ab 50nm ist der Stromanstieg dann wieder größer als der Anstieg der Schichtdicke. Die Veränderung der Stromkurve bei steigenden Schichtdicken entspricht der Kurve, die für Inselwachstum typisch ist. Dieses dreiphasige Wachstum des F₄PcZn Films ist sowohl in den Spektren als auch in den Leitfähigkeitsmessungen erkennbar. Allerdings ist die Korrelation nicht so gut wie beim PcZn. Die Phase 1 erstreckt sich in den Spektren zwischen 0 und 5nm, Phase 2 bis 15nm und danach Phase 3. Die elektrischen Messungen zeigen, dass sich die Phase 1 bis ca. 12 nm, Phase 2 bis ca. 100nm und danach Phase 3 erstreckt. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass F₄PcZn sehr schlecht leitfähig ist und die elektrischen Messungen deshalb mit einem größeren Fehler behaftet sein können.

Für das Wachstum auf PI ist auch ein sehr starker Einfluss des Lösungsspektrums zu beobachten. So ist die Aufspaltung bis zu einer Schichtdicke von ca. 20nm deutlich geringer als beim Wachstum auf Glas. Hier hat der Anteil an gelösten F₄PcZn im PI einen starken Einfluss auf die Form der Spektren. Danach nähert sich die Form des Spektrum dem Spektrum für sehr dicke Filme im auf Glas an. Die Form der Spektren auf Glas und PI sind für 167nm dicke Filme praktisch identisch. Auch hier wird deutlich, dass die Härte des

Substrates einen starken Einfluss auf das Wachstum von F_4PcZn hat, aber dass das Filmwachstum dicker Filme nicht durch das Substrat beeinflusst werden.

Das Wachstum auf Silizium entspricht dem Wachstum auf Glas. Allerdings ist die Form der Spektren schon früher ausgebildet. Die Lage der Bandenmaxima auf Glas bei 8,3nm entspricht der der Lage der Bandenmaxima auf Silizium bei 3nm. Auch hier wird deutlich, dass die Rauigkeit des Substrates aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung einen starken Einfluss auf das Wachstum hat.

F_8PcZn :

Das Wachstum von F_8PcZn auf Glas lässt sich auch in drei Phasen einteilen. Die erste Phase ist eine Phase geringer intermolekularer Wechselwirkung. Dieser Bereich ist in den optischen Spektren durch die Dominanz der Q_1 -Bande zu erkennen. Dieser Bereich beschränkt sich auf die ersten 6nm Schichtdicke. In den elektrischen Messungen ist dieser Bereich ähnlich dem $PcZn$ durch einen starken Anstieg des Stroms gekennzeichnet (bis 10nm). Auch hier kann man ein Lagenwachstum erkennen. Danach steigt der Strom langsamer an (bis ca. 12nm). In diesem Bereich kommt es zu einem Inselwachstum. In den optischen Spektren ist dieser Bereich durch eine konstante Lage der Bandenmaxima gekennzeichnet und erstreckt sich bis 12 nm. Danach steigt der Strom linear an. In den Spektren tritt die zusätzliche Bande bei 580nm, die auf eine Aufspaltung der Q_1 -Bande zurückzuführen ist, schon früh auf. Das deutet darauf hin, dass sich schon früh Inseln bilden, die zusammenwachsen. Das anfängliche Lagenwachstum ist beim F_8PcZn nicht so stark ausgeprägt. Hier dominiert ein Inselwachstum. Die Spektren des Wachstums auf PI werden auch hier durch gelöstes F_8PcZn stark beeinflusst. Die Aufspaltung bleibt geringer. Erst für dicke Filme gleichen sich die Spektren an. Auch hier ist ein Eindiffundieren von Pc -Molekülen in das Polymer deutlich erkennbar. Allerdings hat das weiche PI für das Wachstum bei größeren Schichtdicken keinen Einfluss mehr. Die Spektren des Wachstums von F_8PcZn auf Silizium zeigen starke Unterschiede zu denen auf Glas. Bei den Spektren auf Glas ist für geringe Bedeckungen die Q_1 -Bande dominant. Dieses Verhalten ist auf Silizium nicht zu beobachten. Anscheinend ist die Mobilität der F_8PcZn auf Silizium höher so dass sich früher Inseln und damit die typischen Spektren der α -Modifikation ausbilden.

$F_{16}PcZn$:

Die Spektren des $F_{16}PcZn$ sind ähnlich dem $PcZn$ in drei Phasen einzuteilen. So prägt sich die nach einer Phase geringer intermolekularer Wechselwirkungen ein stabiler Bereich heraus.

Dieser Bereich beginnt bei einer Schichtdicke von 10nm und erstreckt sich bis ca. 50nm. Danach bildet sich ein Spektrum heraus, das sich durch eine größere Aufspaltung auszeichnet. Das ist vor allem auf die schon bekannte zusätzliche Bande bei 590 nm zurückzuführen ist. Diese Bande ist zwar bei allen untersuchten Phthalocyaninen bei den dicken Filmen zu erkennen. Allerdings ist die Ausprägung beim $F_{16}PcZn$ am größten.

Die elektrischen Messungen zeigen beim $F_{16}PcZn$ auf Glas zeigen wiederum die bekannten 3 Phasen. Die erste Phase mit starkem Stromanstieg ist bis ca. 15nm zu beobachten. Anschließend folgt ein Bereich, in dem der Strom leicht absinkt, bis 50nm. Danach steigt der Strom wieder stärker an als die Filmdicke. Der erste Bereich ist der Bereich geringer intermolekularer Wechselwirkungen. Dieser zeichnet sich durch Lagenwachstum aus. Anschließend folgt ein Bereich in dem verstärkt Inseln wachsen, die dann im dritten Bereich zusammenwachsen.

Die Spektren, die während des Wachstums auf PI gemessen wurden zeigen einen sehr großen Einfluss des Lösungsmittelspektrums. Die Q_1 -Bande bleibt während der gesamten Messung sehr dominant, da hier der Einfluss des Lösungsmittelspektrum maximal ist. Außerdem ist die zusätzliche Aufspaltung der Q_1 -Bande über den ganzen Bereich zu erkennen. Die Lage der Bandenmaxima verschiebt sich aber nur gering. Das ist auf die Lage des Bandenmaximums des Lösungsmittelspektrums zurückzuführen.

Auf Silizium sind die Spektren identisch mit den Spektren auf Glas. Hier scheint die Rauigkeit keinen Einfluss auf das Wachstum zu haben.

Die erhöhte Leitfähigkeit aller Pcs in den ersten nm Filmdicke (Starker Anstieg des Stroms) weist deutlich darauf hin, dass diese ersten Lagen entweder hochgeordnet sind und nur wenige Korngrenzen und die damit verbundenen Kontaktwiderstände aufweisen, oder diese Filme in einer bevorzugt stehenden Anordnung wachsen. Denn in der stehenden Anordnung werden die Überlappungen der Π -Orbitale maximal und erlauben die beste Stromleitung. Die Ellipsometriemessungen bestätigen diese Aussage. Die Messungen kombinieren zwar 3 Schichtdicken, zeigen aber deutlich, dass die Moleküle überwiegend stehen. So ist der durchschnittliche Winkel von $PcZn$ 65° , von F_4PcZn 74° , von F_8PcZn $58,9^\circ$ und von $F_{16}PcZn$ $66,5^\circ$ auf Si/SiO_2 . Leider wurden die Winkel über alle drei Schichtdicken gemittelt. Eine Betrachtung der Winkel bei unterschiedlichen Filmdicken könnte weiteren Aufschluss über das Wachstum geben.

7.2. Zink-Phtalcyanine in Hybridmaterialien mit Silizium

Die Eignung organischer Halbleiter in neuartigen Hybridmaterialien mit Silizium hängt neben der essentiellen Fragestellung der Ladungsträgerübertragung auch von prozessbedingten Notwendigkeiten ab. Die notwendigen Prozessparameter wie Temperatur und Stabilität im Hot-wire Verfahren konnten verifiziert werden. Aus spektroskopischen Experimenten während der Substraterhitzung, konnte die maximale Oberflächentemperatur des Substrates während der Pc Abscheidung mit 250 °C bestimmt werden. Die grundsätzliche Herstellung von Hybridmaterialien aus Pcs und Silizium ist möglich.

Die Bestimmung der HOMO-LUMO Lagen der ausgewählten PcZn relativ zum Silizium durch XPS- Messungen war ein weiterer wichtiger Schritt zur Überprüfung der PcZn hinsichtlich ihrer Eignung in den beschriebenen Hybridmaterialien. Dabei wurde deutlich, dass aufgrund der energetischen Lage der Orbitale zu den Banden des Siliziums eine Ladungsübertragung möglich sein sollte. Diese Ladungsübertragung wurde durch Fotoleitfähigkeitsexperimente überprüft. Dazu wurden unterschiedliche Substrate vermessen. Die Beschichtung von undotierten Wafern zeigte einen Einfluss der Beschichtung auf die Fotoleitung. Hierbei wurde deutlich, dass ein PcZn- Film einen Beitrag zur Fotoleitfähigkeit leisten kann. Dieser Beitrag ist allerdings erst für 50nm dicke PcZn Filme ähnlich groß, wie die Verringerung der Fotoleitung im Silizium durch die Filterwirkung des PcZn. Erst durch Messungen auf schlechter leitenden Substraten konnte ein positiver Einfluss der Beschichtung auf die Fotoleitung detektiert werden. So zeigten zwar auch einige amorphe Siliziumproben eine Verringerung der Fotoleitung durch das Aufbringen von 11 nm PcZn bei gleichbleibender Dunkelleitfähigkeit, was auch auf die Filterwirkung des PcZn zurückzuführen ist, aber andere Siliziumproben zeigten eine Erhöhung der Fotoleitfähigkeit im Bereich der PcZn-Bande nach dem Aufbringen von PcZn. Diese vom PcZn hervorgerufene Erhöhung der Fotoleitfähigkeit kann durch zwei mögliche Mechanismen erklärt werden. Die eine Möglichkeit ist die Fotoleitfähigkeit des PcZn Films, die einen Teil zu der Gesamtfotoleitung beiträgt. Die andere Möglichkeit ist die Erhöhung der Fotoleitung des Siliziums durch Ladungsträgerinjektion. AFM- Messungen und schichtdickenabhängige Leitfähigkeitsmessungen zeigen allerdings deutlich, dass schon ein 10nm dicker PcZn-Film auf a-Si geschlossen und leitfähig ist. Somit kann die Erhöhung der Fotoleitfähigkeit allein auf den PcZn-Film zurückgeführt werden.

Spektrale Fotoleitfähigkeitsmessungen von PcZn auf a-Si aus Jülich zeigen eine sehr geringe Erhöhung der Fotoleitfähigkeit im Hauptabsorptionsbereich des Farbstoffes. Allerdings ist eine Erniedrigung der Fotoleitfähigkeit durch das Bedampfen im Hauptabsorptionsbereich des

Siliziums zwischen 400 und 600nm zu beobachten. Diese ist auf Lichtstreuung durch den PcZn-Film zurückzuführen. Ähnliches Verhalten tritt auch durch Bedampfen mit F_8PcZn auf. Dabei ist ein starker Anstieg des Dunkelstroms nach dem Aufdampfen zu beobachten. Es liegt also ein geschlossener Film vor. Dieses bestätigt die Beobachtungen, dass PcZn die Fotoleitung des Siliziums verringern kann und selbst als Fotoleiter einen Beitrag zur Fotoleitung beiträgt. Die gleichen Messungen auf μ -Si zeigen einen deutlichen Anstieg der Fotoleitung im Bereich der Siliziumabsorption zwischen 400 und 600nm. Dieser Anstieg kann nicht auf das PcZn zurückgeführt werden, da dieses in diesem Bereich kaum Licht absorbiert und somit auch keine Fotoleitung zeigt. Auch zeigen die Proben im Gegensatz zu den amorphen Siliziumproben eine Erniedrigung des Dunkelstroms durch das Aufdampfen von PcZn von 473pA zu 86pA (Bei F_8PcZn von 260 auf 130pA). Ein geschlossener Pc-Film sollte zu einer Erhöhung führen. Das Absinken der Dunkelleitfähigkeit ist also auf die Vakuumbehandlung zurückzuführen. Eine Entfernung adsorbierten Wassers ist denkbar. Betrachtet man die Kompositproben aus Silizium und Pc ist anzumerken, dass hier nur ein Trend angegeben werden kann, denn diese Proben sind so unterschiedlich, sowohl in ihrer Schichtdicke als auch in dem Mischungsverhältnis von Pc und Si und damit auch ihrer gesamten Struktur, dass konkrete Aussagen nicht möglich sind. Das wird deutlich daran, dass an einem großen Teil der Proben keine Fotoleitfähigkeit gemessen werden konnte. Eine messbare Ausnahme bildete eine Probe die in Darmstadt hergestellt, mit Kontakten versehen wurde und noch am selben Tag nach Giessen überführt und vermessen werden konnte. Da die Proben aber sonst häufig länger unter Sauerstoff gelagert wurden, ist anzunehmen, dass die Proben nicht stabil sind. Diese Tatsache spricht auch gegen das Konzept der farbstoffsensibilisierten Siliziumsolarzelle. Bei den Kompositen, die vermessen werden konnten, zeigt sich keine klare Präferenz für einen großen oder kleinen Anteil an Pc im Komposit. Sowohl die Probe 63, die wenig PcZn enthielt, als auch die Probe 131, die viel PcZn enthielt, zeigten eine Erhöhung der Fotoleitfähigkeit im Bereich der Q-Bande des PcZn. Eine Probe, die viel Pc enthält sollte geschlossene Leitungsfade im Pc bereitstellen, so dass die Ergebnisse für dünne Filme auf Silizium auch für diese Proben zutreffen. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um die Aufsummierung der Fotoströme im Silizium und im Pc. Allerdings kann die Tatsache, dass eine Probe, die nur sehr wenig PcZn enthält, eine erhöhte Fotoleitfähigkeit zeigt nicht durch die Ausbildung von Leitungsfaden im Pc erklärt werden. Hier ist eine Injektion der Ladungsträger ins Silizium sehr wahrscheinlich. Abschließend muss gesagt werden, dass Pc durchaus einen Einfluss auf die Fotoleitung von Silizium hat. Dieser Einfluss ist hauptsächlich auf die Eigenfotoleitung des Pc zurückzuführen.

Allerdings gibt es auch starke Anzeichen dafür, dass es einen Mechanismus zur Injektion von Ladungsträgern aus dem Pc ins Silizium gibt. Dieser ist aber klein und nur für schlecht leitende Siliziumsubstrate detektierbar. Dieser positive Beitrag ist so gering, dass die negativen Beiträge des Pc auf das Silizium in der Herstellung einer Silizium-Farbstoff-Solarzelle deutlich überwiegen.

8. Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig Universität in Giessen durchgeführt. Ermöglicht wurde diese Arbeit durch finanzielle Unterstützung der Volkswagen Stiftung im Schwerpunkt Complex Materials und dem DFG-Schwerpunktprogramm 1121.

Ich danke meinem Chef und Betreuer Professor Derck Schlettwein für die Überlassung des spannenden Themas, für die Geduld und die immer gute Zusammenarbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei den Kooperationspartnern im Projekt „**Complex Materials: Silicon-Organic Pigment Material Hybrids for Photovoltaic Application**“:

Professor Dieter Wöhrle, Dr. Günter Schnurpfeil, Dr. Olga Tsaryova und Prof. Sergey Makarov am Institut für Organische und makromolekulare Chemie der Universität Bremen für die Synthese und Reinigung der Organischen Halbleiter sowie die Durchführung semiempirischer Molekülorbital-Rechnungen.

Professor Jaegermann, Dr. Thomas Mayer und Dr. Ulrich Weiler vom Fachbereich Materialwissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung für die Herstellung der Komposite und Siliziumsubstrate und für die Gelegenheit an den XPS-Experimenten am Bessy teilzunehmen.

Dr. Marinus Kunst und Ossamah Abdallah vom Helmholtz-Zentrum Berlin für die Bereitstellung von Siliziumsubstraten.

Allen danke ich außerdem für die fruchtbaren Diskussionen.

Außerdem bedanke ich mich bei Professor Bernd Rech vom Helmholtz-Zentrum Berlin) für amorphe und mikrokristalline Siliziumsubstrate aus seinen Arbeiten am Forschungszentrum Jülich.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Professor Schlettwein für das besonders angenehme Arbeitsklima bedanken. Alle standen mir immer bei allen meinen Problemen und Schwierigkeiten hilfreich zur Seite und waren jederzeit für Diskussionen offen.

Herauszuheben sind allerdings Dipl. Phys. Harry Brinkmann, der die Leitfähigkeitsmessungen der Organischen Halbleiter durchführte und Dipl. Phys. Christopher Keil, dem ich nicht nur für seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft im Labor und Büro danke, sondern auch für seine Unterstützung gerade während der Endphase dieser Arbeit.

9. Literatur

- ¹ Sasabe H; and Kido J *Chem. Mater.*, **23**, 621–630 (2011)
- ² J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, P. Peumans, *Nano Lett.*, **10**, 1276 (2010)
- ³ Anthony J.E.; Facchetti A.; Heeney M.; Marder S.R.; Zhan X., *Adv.Mater.* **22** 3876-3892 (2010)
- ⁴ Sirringhaus H. *Adv. Mater.* **21**, 3859-3873 (2009)
- ⁵ E. A. Lukyanets (ed.) *Electronic spectra of phthalocyanines and related compounds* (in Russian), NIITEHIM, Cherkassy, 1989.
- ⁶ Pressemitteilung der PolyIC GmbH und Co KG, Fürth (22.Sept. 2009)
- ⁷ z.B. Samsung I9100 Galaxy S II
- ⁸ z.B. LG 15EL 9500
- ⁹ J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, Daniel Moses, T.Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **317** 222 (2007)
- ¹⁰ Pressemitteilung Heliatek und IAPP Dresden (13.10.2010)
- ¹¹ Schünemann C.; Elschner C.; Levin A.A.; Levichkova M.; Leo K.; Riede M. *Thin Solid Films* **519** 3939-3945 (2011)
- ¹² Jimenez Tejada J.A.; Awawdeh K.M.; Lopez Villanueva J.A.; Carceller J.E.; Deen M.J.; Chaure N.B.; Basova T.; Ray A.K. *Organic Electronics* **12** 832-842 (2011)
- ¹³ Graaf H.; Schlettwein D. *J.Appl.Phys.* **100** 126104 (2006)
- ¹⁴ J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Fay, T. Moriarty, A. Shah *Thin Solid Films* **518** 451 –452 (2004)
- ¹⁵ Jacoboni C.; Canali C.; Ottaviani G.; Alberigi Quaranta A. *Solid-State Electronics* **20** 77-89 (1977)
- ¹⁶ Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Thomas Mayer, TU Darmstadt,
- ¹⁷ Yamashita Y. *Sci. Technol.Adv. Mater.* **10** 024313 (2009)
- ¹⁸ Maliakal A.; Raghavachari K.; Katz H.; Chandross E.; Siegrist T. *Chem Mater.* **16** 4980-4986 (2004)
- ¹⁹ Bao Z.; Lovinger A.J.; Dodabalapur A. *Applied Physics Letters* **69** 3066-3068 (1996)
- ²⁰ W. J.D. Beenken, T. Pullerits, *J.Phys.Chem. B*, **108**, 6164 (2004)
- ²¹ C.H.Lee, G.Yu, D.Moses, K.Pakbaz, C.Zhang, N.S. Sarciftci, A.J.Heeger, F.Wudl, *Phys.Rev. B* **48**, 15425 (1993)
- ²² Lebedev E.; Ditttrich Th.; Petrova-Koch V.; Karg S.; Brütting W. *Appl. Phys. Lett.* **71** 2686-2688 (1997)
- ²³ E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, Y. Achiba, K. Kikuchi, *Solid State Communications*, **88**, 177 (1993)
- ²⁴ Dong J.; Wang Z. D.; Xing D.Y.; Dmanski Z.; Erdös P.; Santini P. *Physical Review B* **54** 13611-13615 (1996)
- ²⁵ Braga D.; Horowitz G. *Adv. Mater.* **21**, 1473-1486 (2009)
- ²⁶ A.Braun, J.Tscherniac, *Ber.Deut.Chem.Ges.* **40**, 2709 (1907)
- ²⁷ R.P.Linstead, A.R.Lowe, *J.Chem.Soc.* 1022 (1934)
- ²⁸ J.M.Robertsen, *J.Chem.Soc.* 615 (1935)
- ²⁹ R.P.Linstead, *Ber.Deut.Chem.Ges.*, **72A** 93(1939)
- ³⁰ J.-P. Meyer, D. Schlettwein, *Adv. Mater. Opt. Electr.*, **6**, 239 (1996)
- ³¹ D. Schlettwein, H. Graaf, J.-P. Meyer, T. Oekermann, N.I. Jaeger, *J. Phys. Chem.B*, **103**, 3078, (1999)
- ³² J. Adler, Y. Meir, A. Aharony, A. B. Harris, L. Klein, *J. Stat. Phys.*, **58**, 511 (1990)
- ³³ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **198**, 216 (1949)
- ³⁴ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **200**, 125 (1949)
- ³⁵ F. C. Frank, J. H. van der Merwe, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **198**, 205 (1949)
- ³⁶ Volmer M., Weber A., *Z. Phys. Chem.*, **119**, 277 (1926)
- ³⁷ Stranski I. N., Krastanov L., *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. Math. –Naturwiss.*, **126**, 797 (1938)
- ³⁸ Cook, M.J.; Chambrier, I. in Kadish, K.M.; Smith, K.M.; Guillard, R. (Eds.) *The Porphyrin Handbook* Elsevier Science 2003, Vol.17, 37-128
- ³⁹ Osso J.O.; Schreiber F.; Kruppa V.; Dosch H.; Garriga M.; Alonso M.I.; Cerdeira F. *Adv. Funct. Mater.* **12** 455-460 (2002)
- ⁴⁰ Gordan O.D.; Friedrich M.; Michaelis W.; Kroger R.; Kampen T.; Schlettwein D.; Zahn D.R.T. *J. Mater. Res.* **19** 2008 (2004)
- ⁴¹ Engel M.K.. in Kadish, K.M.; Smith, K.M.; Guillard, R. (Eds.) *The Porphyrin Handbook* Elsevier Science 2003, Vol.20
- ⁴² Kobayashi T.; Fujiyoshi Y. ; Iwatsu F.; Uyeda N., *Acta cryst.* **A37** 692-697 (1981)
- ⁴³ R. Hiesgen, M. Rabisch, H. Böttcher, Dieter Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **61**, 73-85 (2000)
- ⁴⁴ C.C. Leznoff, A.B.P.Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications* 1993

- ⁴⁵ Geacintov N.; Pope M. *J.Chem. Phys.* **50** 814-822 (1969)
- ⁴⁶ Slinish E.A., *Organic Electronic Crystals Their Electronic States*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1980
- ⁴⁷ Cook M.J. *J.Mater. Chem.* **6** 677 (1996)
- ⁴⁸ D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, and G. Knothe, *Dyes Pigm.* **18**, 91 (1992).
- ⁴⁹ S. Hiller, D. Schlettwein, N.R. Armstrong, and D. Wöhrle, *J. Mater.Chem.* **8**, 945 (1998).
- ⁵⁰ Bao Z.; Lovinger J.; Brown J. *J. Am. Chem. Soc.* **120** 207-208 (1998)
- ⁵¹ Peisert H.; Knupfer M.; Schwieger T.; Fuentes G.G.; Olligs D.; Fink F.; Schmidt T. *J.Appl. Phys.* **93** 9683-9692 (2003)
- ⁵² Claessens C.G.; Hahn U. Torres T., *The Chemical Record* **8** 75-97 (2008)
- ⁵³ Karmann E.; Meyer J.-P.; Schlettwein D.; Jaeger N.I. *Mol.Cryst. Liq. Cryst.* **283** 283-291 (1996)
- ⁵⁴ Brinkmann H.; Kelting C. Makarov S. Tsaryova O.; Schnurpfeil G.; Wöhrle D. Schlettwein D. *phys. Stat. sol. (a)* **205** 409-420 (2008)
- ⁵⁵ Nalwa H.S. *Journal of Electronic Materials* **17** 291-296 (1988)
- ⁵⁶ A.F.Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 81.-90.Auflage, de Gruyter Verlag Berlin 1976
- ⁵⁷ Kittel, Charles, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed., Wiley, (1996)
- ⁵⁸ M.J.Kushner, *J.Appl.Phys.* **63**, 2532(1988)
- ⁵⁹ C.C.Tsai, G.B.Anderson, R.Thompson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **192** 475 (1990)
- ⁶⁰ M.Heintze, W.Westlake, P.V.Santos, *J. Non-Cryst.Solids* **164-166**, 985 (1993)
- ⁶¹ J.R.Chelikowsky, M.L.Cohen, *Phys.Rev. B* **105095** (1974)
- ⁶² A. Einstein, *Ann.Physik* **17**, 132 (1905)
- ⁶³ Nelson, Jenny : „The Physics of Solar Cells“ Imperial College Press, London 2003
- ⁶⁴ z. B Sanyo Hit Module
- ⁶⁵ Pressemitteilung Kyocera 16.2.2010
- ⁶⁶ B. Rech, H. Wagner *Appl. Phys. A* **69**, 155–167 (1999)
- ⁶⁷ Demtröder W., „Experimentalphysik 3“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (2000)
- ⁶⁸ Atkins, P.W.: „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1990
- ⁶⁹ Hesse M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1991)
- ⁷⁰ Chau, L.-K.; England, C.D.; Chen, S.; Armstrong, N.R.: *J.Phys.Chem.* **97**, 2699-2706 (1993)
- ⁷¹ J.D.E. McIntyre in *Optical properties of Solids “Optical Reflection Spectroscopy of chemisorbed monolayers”* edited by B.O.Seraphin, North Holland Publishing Company 1976 S. 579
- ⁷² Woolam, J.A.; Johs, B.; Herzinger, C.M.; Hilfiker, J.; Synowicki, R.; Bungay, C.L. *Critical Reviews on Opt.Sci. and Techn.* **2000**, CR72, 3-28.
- ⁷³ Sascha Hermann, Diplomarbeit TU Chemnitz 2005
- ⁷⁴ M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers – 2.*, durchgesehene Auflage (Teubner Studienbücher: Physik, Stuttgart, 1994)
- ⁷⁵ Evangelista F; Carravetta V; Stefani G; Jansik B, Alagia M; Stranges S; Ruocco; *J. Chem. Phys.* **126** 124709 (2007)
- ⁷⁶ Ulrich Weiler, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2007
- ⁷⁷ Magonov, S.N.; Whangbo, M.-H.: „Surface Analysis with STM and AFM“, VCH 1996
- ⁷⁸ Prof. Tada Persönliche Mitteilung
- ⁷⁹ Miura T.; Niwano M.; Shoji D.; Miyamoto N. *J. Appl. Phys.* **79** 4373-4380 (1996)
- ⁸⁰ Rech B., Roschek T., Repmann T., Müller J., Schmitz R., Appenzeller W. *Thin Solid Films* **427** 157-165 (2003)
- ⁸¹ Edelman F., Chack A., Weil R., Beserman R., Khait Yu. L., Werner P., Rech B., Roschek T., Carius R., Wagner H., Beyer W. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **77** 125–143(2003)
- ⁸² Jens Peter Meyer, Dissertation, Universität Bremen 1997
- ⁸³ Robin Knecht, Diplomarbeit, Justus Liebig Universität Giessen 2008
- ⁸⁴ Harry Brinkmann, Diplomarbeit, Justus Liebig Universität Giessen 2006
- ⁸⁵ Cerofolini G.F.; Meda L. *Journal of Non Crystalline Solids* **216** 140-147 (1997)
- ⁸⁶ Yanagi H; Kouzaki, T; Ashida, M; J.Appl. Phys. **71** 10 5146-5153 (1992)
- ⁸⁷ De Oteyza D.G.; Barrena E.; Osso J.O.; Sellner S.; Dosch H; *J.Am.Chem.Soc.*, **128**, 15052-15053(2006)
- ⁸⁸ Heinemeyer U; Broch K; Hinderhofer A; Kytka M; Scholz R; Gerlach A; Schreiber F; *Phys.Rev.Lett.*, **104**, 257401 (2010)
- ⁸⁹ Wilfried Michaelis, Dissertation, Universität Bremen 2003
- ⁹⁰ Schlettwein D.; Armstrong N.R.; Lee P.A.; Nebesny K. W. *Mol.Cryst. Liq. Cryst.* **253** 161-171 (1994)
- ⁹¹ Dr. Ilia Valov, Persönliche Mitteilung
- ⁹² Ponpon J.P.; Bourdon B. *Solid-state Electronics* **25** 875-876 (1982)